

AUG 14 1929

Akademie der Wissenschaften in Wien  
Mathematisch-naturwissenschaftliche Klasse

# Monatshefte für Chemie

und

verwandte Teile anderer Wissenschaften

52. Band, 3. Heft

(Mit 15 Textfiguren)

(Ausgegeben im Juli 1929)



Leipzig 1929  
Akademische Verlagsgesellschaft m. b. H.

Kommissionsverleger der Akademie der Wissenschaften in Wien: Hölder-Pichler-Tempsky A. G.,  
Wien und Leipzig

# INHALT

	Seite
<b>Vanzetti B. L.</b> , Über die Konstitution des Olivils aus Olivenharz. . . . .	163
<b>Jantsch G. und Meckenstock K.</b> , Über Chrom(III)- <i>p</i> -toluolsulfonate. (Mit 4 Textfiguren) . . . . .	169
<b>Sigmund F.</b> , Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde. Studien über den Hexahydro-phenylacetaldehyd, Hexahydro- $\beta$ -phenyl-propionaldehyd und <i>n</i> -Dodezylaldehyd. . . . .	185
<b>Musil A.</b> , Thermodynamischer Zusammenhang zwischen Laugen- und Soda-verseifung der Ester. . . . .	192
<b>Dadieu A. und Kohlrausch K. W. F.</b> , Studien zum Ramaneffekt. I. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Fettsäuren und ihre Ester) (Mit 2 Textfiguren) . . . . .	220
<b>Doelter C.</b> , Das blaue Steinsalz (Mit 9 Textfiguren) . . . . .	241

---

### Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

**Lieben F. und Molnar E.**, Über den oxydativen Abbau einiger physiologisch wichtiger Stoffe nach dem Verfahren von Hehner.

**Walden P. (Rostock)**, Über das Landolt-Oudemanssche Gesetz in nichtwässerigen Lösungen.

**Moser L.**, Einiges über die Erweiterung der Methodik der Gewichtsanalyse.

**Kohn M. und Aron A.**, Entbromung gebromter Kresole mit Zinkstaub und Eisessig.

**Brukl A.**, Die Bestimmung und die Trennung seltener Metalle von anderen Metallen. Die quantitative Analyse des Galliums (III. Teil).

**Kailan A. und Hexel Kl.**, Die Veresterungsgeschwindigkeiten der Monobrombenzoësäuren mit glyzerinischer und äthylalkoholischer Salzsäure.

**Müller W. J. und Konopicky K.**, Zur Theorie der Passivitätserscheinungen VI. Über die Passivierung des Chroms bei niedrigen Stromdichten.

**Drucker C. (Leipzig)**, Experimentelle Beiträge zur Frage der elektrolytischen Dissoziation.

**Marie C. et Lejeune G.**, Sur la solubilité de l'éther dans les solutions concentrées de quelques acides minéraux.

**Skaupy F. (Berlin)**, Korngrenze und Korngröße, ihre Bedeutung für einige wissenschaftliche und technische Fragen.

**Pollak J., Gebauer-Füllnegg E. und Blumenstock-Halward E.**, Zur Kenntnis der  $\beta$ -Naphtholdisulfochloride.

**Pollak J. und Riesz E.**, Über Oxythiophenole II. Zur Kenntnis der Schwefelfarbstoffe (III. Mitteilung).

**Gebauer-Füllnegg E. und Glückmann A.**, Zur Kenntnis der  $\alpha$ -Naphtholsulfosäuren.

**Riesz E. und Hübsch R.**, Über einige neue Thiazolderivate.

**Kaufler F. (München)**, Beiträge zur Kenntnis der Crotonsäure.

**Fürth O. und Kaunitz H.**, Zur Kenntnis der Oxydation einiger physiologischer Substanzen durch Tierkohle.

**Fröschl N. und Zellner J.**, Zur Kenntnis der Pilzharze.

# Über die Konstitution des Olivils aus Olivenharz

Von

Bortolo L. Vanzetti

Aus dem Institut für allgemeine Chemie der Universität Cagliari

(Vorgelegt in der Sitzung am 18. April 1929)

Vor einer Reihe von Jahren wurden von W. Körner und B. L. Vanzetti einige Abhandlungen über die Konstitution des Olivils aus Olivenharz veröffentlicht<sup>1</sup>. Leider sind Referate darüber an leicht zugänglichen Stellen der chemischen Fachliteratur nicht erschienen, so daß diese für die Chemie des Olivenharzes grundlegenden Arbeiten weiteren Kreisen der chemischen Forschung unbekannt geblieben sind. So mußte Reinitzer in einer vor einigen Jahren in dieser Zeitschrift<sup>2</sup> erschienenen Abhandlung über Olivenharz annehmen, daß „sich seit dem Jahre 1888 niemand mehr mit dem Harz und dem Olivil beschäftigt hat.“

Mit Rücksicht auf das Andenken meines verehrten Lehrers habe ich mich entschlossen, das Studium dieser interessanten Körperklasse wieder aufzunehmen. Die oben genannten Abhandlungen sind hier zusammenfassend und durch Hinzufügen einiger neuer Abschnitte erweitert wiedergegeben. Eine in nächster Zeit erscheinende Mitteilung wird sich insbesondere mit der Oxydation des isomeren Isolivils befassen.

Aus einem Olivenharz guter Qualität erhält man durch Extraktion mit siedendem Äthyl- oder Methylalkohol das kristallisierte Olivil in einer Ausbeute von mehr als 50%. Das Olivil verbindet sich beim Kristallisieren mit dem Alkohol in molarem Verhältnis. Die entstandenen Produkte sind alle weiß und gut kristallisiert, beständig und charakteristisch. Aus Wasser, worin es weniger löslich ist, kristallisiert es ebenfalls als Hydrat mit einem Mol Kristallwasser.

Diese Verbindungen geben bei vorsichtigem Erwärmen in einem indifferenten Gasstrom (Kohlendioxyd, Wasserstoff) das Kristallsolvans ab und man erhält das reine Olivil in glasig-amorpher Form. Dieses wird nach einiger Zeit durch langsame Kristallisation undurchsichtig und ähnelt dann dem Harze, aus dem es stammt. Aus Azeton, Trimethylkarbinol oder Benzylalkohol kristallisiert es ohne Addition des Lösungsmittels.

Alle diese Produkte wurden wiederholt möglichst genauen Elementaranalysen unterworfen, wobei wir bemerkten, daß bei

<sup>1</sup> Körner und Carnelutti, Rend. R. Inst. Lomb. Sci. 15, II, 1882, S. 654.  
Körner und Vanzetti, Rend. R. Accad. Lincei, Sc. fis. XII, I, 1903, S. 122.  
Körner und Vanzetti, Mem. R. Accad. Lincei, Anno CCCVIII, 1911.

<sup>2</sup> Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 87, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 87.

der Verbrennung einige Schwierigkeiten zu überwinden sind, insbesondere häufig schwer verbrennliche Kohle zurückbleibt. Die erhaltenen Ergebnisse berechtigten uns, dem Olivil die Formel  $C_{20}H_{24}O_7$  zuzuschreiben.

Die analysierten Produkte zeigen folgende charakteristische Eigenschaften:

Olivil wasserfrei, amorph, erweicht zwischen 66—70°.

Olivil wasserfrei, sphärokristalline, harte Masse, Schmelzpunkt 142·5°.

Olivil-hydrat, prismatische, strahlenförmige Kristalle, Schmelzpunkt zirka 105°.

Olivil-methylalkoholat, prismatische, in Kugeln gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt zirka 97°.

Olivil-äthylalkoholat, schneeweisse, in Kugeln gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt zirka 120°.

Olivil-propylalkoholat, prismatische, in Kugeln gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt zirka 104°.

Olivil-isopropylalkoholat, konzentrische, kleine Nadeln, Schmelzpunkt zirka 101·5°.

Olivil-allylalkoholat, prismatische, strahlenförmige Nadeln, Schmelzpunkt 100—105°.

Es wurden außerdem Molekulargewichtsbestimmungen in verschiedenen Lösungsmitteln ausgeführt. Die erhaltenen Werte entsprachen den vorausgesehenen.

Die Bestimmung des optischen Drehungsvermögens in wässriger und alkoholischer Lösung ergab ziemlich hohe Werte; das Olivil und seine direkten Abkömmlinge erwiesen sich als linksdrehend. In gesättigter wässriger Lösung (c. 0·314, 12°) wurde für Olivil erhalten:

$$[\alpha]_D^{12} = -127^\circ.$$

In starken Alkalien löst sich das Olivil leicht auf und wird durch Kohlensäure wieder gefällt. Es enthält auf eine Molekel zwei phenolische Hydroxylgruppen, die sich leicht azylieren und veräthern lassen (siehe weiter unten). Es enthält zwei Methoxylgruppen, die durch die Methode nach Ziesel leicht zu bestimmen sind.

Die trockene Destillation des Olivils liefert Kreosol.

Mit Alkalihydroxyd in konzentrierter Lösung, bei höherer Temperatur, entsteht Vanillin.

In konzentrierter Schwefelsäure löst es sich mit intensiv rotbrauner Färbung, die beim Verdünnen mit Wasser zuerst violett wird, schließlich fällt das Olivil wieder aus.

Beim Erwärmen mit verdünnten Mineralsäuren (2 : 1000) erfolgt rasche Verharzung.

Mit verdünnten organischen Säuren, insbesondere Essigsäure und Ameisensäure, erfolgt in der Wärme eine vollständige Umwandlung in das isomere Isolivil.

Bei der Oxydation mit Kaliumpermanganat in kochender Essigsäure läßt sich Olivil fast vollständig zu *A z e t v a n i l l i n s ä u r e* abbauen.

Diese Befunde lassen in der Olivilmolekel die Gegenwart von zwei vanillinartigen Gruppen erkennen. Ein schärferer Einblick in die Konstitution des Olivils war aber vom systematischen Studium der Esterifizierungsprodukte des Olivils zu erwarten, wo der störende Einfluß der phenolischen Hydroxylgruppen ausgeschaltet ist.

Das Olivil läßt sich, wie schon erwähnt, auf einfache Weise azetylieren oder alkylieren. Die Azetylierung wirkt außer auf die zwei phenolischen Hydroxyle auch auf die alkoholischen OH-Gruppen der Seitenketten und es sind die azetylierten Produkte nicht so leicht kristallisierbar wie die Stammkörper. Dagegen findet die Veresterung der Phenolhydroxyle leicht statt, die entstandenen Produkte sind wohlbestimmt und kristallisieren in deutlichen Formen; sie sind leicht zu reinigen und stabiler als das Olivil selbst. Bei diesen Körpern findet die Umsetzung in die isomere Reihe des *I s o l i v i l s* nicht mehr statt.

Folgende Präparate wurden dargestellt und studiert:

*Di m e t h y l - o l i v i l*, kleine weiße Nadeln, Schmelzpunkt 156°.

*Di a t h y l - o l i v i l*, glänzende, strahlenförmig gruppierte kleine Nadeln, Schmelzpunkt 182°.

*D i p r o p y l - o l i v i l*, lange, feine Nadeln, Schmelzpunkt 135·5°.

*D i b e n z y l - o l i v i l*, lange, feine, seidenglänzende Nadeln, Schmelzpunkt unter 150°.

Es gelang uns auch die Darstellung partiell alkylierter Olividerivate:

*Mon o m e t h y l - o l i v i l*, wollige, strahlenförmig verteilte Nadeln, Schmelzpunkt 238°.

*Mon o a t h y l - o l i v i l*, glänzende, strahlenförmig vereinte Nadeln, Schmelzpunkt 145°.

Daß es uns nie möglich war, zwei verschiedene monoalkylierte Produkte zu erhalten, deutet auf den sehr wichtigen Umstand hin, daß der Olivilmolekel eine symmetrische Struktur zu kommt. Eine Bestätigung dieser Auffassung ergab die Darstellung des gemischten Äthers, indem wir das Monomethylolivil äthylierten und das Monoäthyl-olivil methylierten. Beide Präparate erwiesen sich als identisch. (Kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 169°.)

Durch Oxydation des Dimethyl-olivils mit Kaliumpermanganat (11—12 Sauerstoffatome) in alkalischer Lösung am Wasserbad erhält man in fast gleichen, zirka 50%igen Mengen *V e r a t r u m s ä u r e* und *V e r a t r o y l k a r b o n s ä u r e* (Veratroylameisen-säure<sup>3</sup> neben etwas Oxalsäure).

<sup>3</sup> B. L. Vanzetti, Rend. R. Accad. Lincei, Sc. fis. XII, II, 1903, S. 627.

Diese Befunde bestätigen die Annahme, daß in der Molekel des Olivils zwei Vanillinreste miteinander durch eine sechsatomige Kohlenstoffkette ( $C_6H_{10}O_3$ ) verbunden sind. In der Seitenkette befinden sich keine Doppelbindungen, sondern es scheint die Molekel gesättigt zu sein. So wirkt z. B. Brom auf das Dimethylolivil nicht durch Addition, sondern durch Substitution, was durch die beiden folgenden Präparate bewiesen ist.

**Monobrom-dimethylolivil**, schneeweisse, kristalline Stäbchen, Schmelzpunkt  $128^\circ$ .

**Dibrom-dimethylolivil**, strahlenförmig verteilte prismatische Nadeln, Schmelzpunkt  $132^\circ$ .

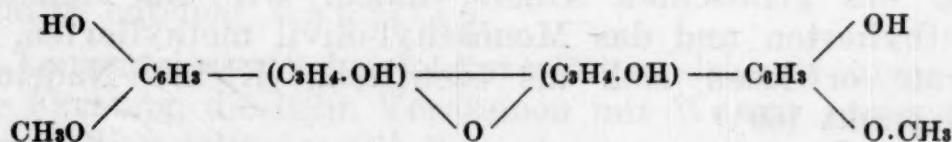
Mit  $KMnO_4$  oxydiert, liefert das Dibrom-dimethylolivil die **3-Monobrom-veratrumsäure** und die **3-Monobrom-veratroyl-ameisensäure**.

**Ozon** wirkt unter gewöhnlichen Umständen auf Dimethylisolivil überhaupt nicht ein.

Mit **Merkuriacetat** in konzentrierter Lösung, über  $30^\circ$ , lassen sich an eine Molekel Dimethyl-olivil zwei Hg-Atome fixieren, die noch zwei Essigsäurereste zurückhalten. Diese letzteren sind leicht durch zwei Chloratome mittels Natriumchlorids zu ersetzen, doch handelt es sich auch hier nicht um eine Addition, sondern um eine Substitution; es scheiden sich zwei Molekel Essigsäure ab.

In der Seitenkette entdeckt man leicht zwei alkoholische Hydroxylgruppen, da das Dimethyl- wie auch das Diäthyl- und das Methyl-äthylolivil sich mit Essigsäureanhydrid bei zirka  $145^\circ$  ohne Schwierigkeit azetylieren lassen. In allen Estern des Olivils bleibt die optische Aktivität erhalten. Sie sind ebenfalls linksdrehend.

Die hier beschriebenen Ergebnisse gestatten, sich von der Konstitution des Olivils ein Bild zu machen, das vorläufig im Einklang mit unserem schon früher vorgeschlagenen Konstitutionsschema steht. Hierbei wird die oben vermutete Symmetrie zu berücksichtigen sein, welche wie bei den aktiven Weinsäuren zwei asymmetrische C-Atome vorsieht. Das letzte Sauerstoffatom nehmen wir in ätherartiger Bindung an, da es keine irgendwie spezifischen Reaktionen zeigt.



Obige Formulierung berechtigt zu der Auffassung, daß das Olivil durch Kondensation von zwei Molekeln **Koniferylalkohol**<sup>4</sup>, die sich an der Stelle der Äthylenbindung vereinigt haben, unter gleichzeitiger partieller Oxydation entstanden ist.

<sup>4</sup> Siehe z. B. Vanzetti, ibid. XVIII, 1903, S. 188.

Die Bruttoformel des Olivils ist tatsächlich das Doppelte der Molekel des Koniferylalkohols plus einem Sauerstoffatom. Eine weitergehende Diskussion über diesen Punkt beabsichtige ich in einer folgenden Mitteilung durchzuführen, nachdem ich die Ergebnisse meiner weiteren Untersuchungen über die Derivate des Isolivils und seiner Ester dargelegt haben werde.

Wie schon erwähnt, entsteht durch Einwirkung von verdünnten organischen Säuren (Essig- oder Ameisensäure, Konzentration 1:4) bei Siedetemperatur auf das Olivil quantitativ das Isolivil. (Stark lichtbrechende Prismen, Schmelzpunkt 167°.)

Auch das Isolivil kristallisiert aus seinen Lösungen, Azeton und Äther einbegriffen, unter Addition des Lösungsmittels. Im Isolivil finden wir die zwei Phenolhydroxyle und die zwei Methoxyle des Olivils wieder. Aus der Analyse geht auch das Vorhandensein der zwei Vanillinreste der Muttersubstanz hervor. Die hexakarbonische Kette dagegen, die die zwei aromatischen Reste verbindet, zeigt eine sehr verschiedene Konfiguration von derjenigen der ursprünglichen Kette.

Isolivil ist rechtsdrehend. Für die wässrige gesättigte Lösung bei 12° (c. 0.397%) findet man

$$[\alpha]_D^{12} = +352^{\circ}$$

Durch Alkylierung der zwei Phenolhydroxyle erhält man:

**Dimethyl-isolivil**, weiße, sehr kleine seidige Nadeln, Schmelzpunkt 184.5°.

**Diäthyl-isolivil**, glänzende kleine Nadeln, Schmelzpunkt 179.5°.

**Monomethyl-isolivil**, Prismen mit viereckiger Basis und zwei Endpyramiden. Mit 2 H<sub>2</sub>O, Schmelzpunkt zirka 150°, aus Methylalkohol zirka 150°, dann 207°.

**Monoäthyl-isolivil**, 2 H<sub>2</sub>O, Schmelzpunkt zirka 150°, sehr hygrokopisch, entzieht Wasser selbst dem 98%igen Alkohol.

Zum Unterschied vom Olivil konnten wir hier zwei verschiedene gemischte Äther erhalten, je nachdem wir den Monomethylkörper äthylierten oder den Äthylkörper methylierten.

**Äthyl-methylisolivil**, strahlenförmig gruppierte Nadeln, Schmelzpunkt 192°.

**Methyl-äthylisolivil**, id., Schmelzpunkt 168°.

Damit ist die Annahme berechtigt, daß in der Seitenkette die oben erwähnte Symmetrie verlorengegangen ist. Die Phenolhydroxyle lassen sich auch benzylieren. Man erhält so z. B. ein **Benzyl-methylisolivil**. (Atlasglänzende kleine Nadeln vom Schmelzpunkt 174°.)

Von allen diesen Verbindungen wurde die genaue Zusammensetzung durch wiederholte Elementaranalysen kontrolliert und von den meisten auch das Molargewicht in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt, ebenso die Zahl der Methoxyle nach Zeisel, die Löslichkeit, das Drehungsvermögen usw.

Eine Rückverwandlung des Isolivils oder seiner Ester in Olivil und seine Derivate fand im Laufe unserer Untersuchungen nie statt. Diese merkwürdige noch unaufgeklärte Umwandlung erinnert in mancher Hinsicht an die Pinakon-Pinakolin-Umlagerung. Sicher ist, daß auch das Isolivil keine Doppelbindung enthält. Merkuriazetat tritt damit nicht in Verbindung.

Einige Aufschlüsse über diese Frage hoffe ich durch Oxydation der Isolivilester zu erhalten. Bisher haben wir drei Oxydationsprodukte isoliert: einen sehr beständigen, gegen die meisten Reaktionsmittel ganz indifferenten Körper, eine schwer lösliche Säure, die mit ihm in enger Beziehung steht, schließlich eine zweite Säure, deren wässrige Lösungen mit Leichtigkeit quellen.

Über diese eigenartigen Körper, deren Studium ich nunmehr nach langer Unterbrechung weiterführe, werde ich in den nächsten Mitteilungen berichten.

Auc  
elins  
wär  
bei  
Ch  
hie  
jen  
un  
M.  
getdre  
gel  
we  
Üb  
lich  
sch  
che  
ein  
Su  
nä  
Ein  
factri  
ten  
Bl  
sin  
der  
Wa

# Über Chrom(III)-*p*-toluolsulfonate

Von

Gustav Jantsch und K. Meckenstock

Aus dem Chemischen Institute der Universität Bonn und dem Institute für chemische Technologie anorganischer Stoffe der Technischen Hochschule Graz

(Mit 4 Textabbildungen)

(Vorgelegt in der Sitzung vom 25. April 1929)

Während unsere Kenntnisse über die Chrom(III)halogenide, insbesondere über die Chromchloride und das Verhalten ihrer wässerigen Lösungen, ziemlich abgeschlossen erscheinen, ist dies bei den Sulfaten, besonders aber bei den Sulfiten des dreiwertigen Chroms, nicht in dem gleichen Maße der Fall. Allerdings haben hier in den letzten Jahren mehrere Untersuchungen, vor allem jene von E. Stiasny mit C. Lochmann<sup>1</sup>, mit L. Szegö<sup>2</sup> und mit O. Grimm<sup>3</sup>, ferner die Arbeiten von E. Moles und M. Crespi<sup>4</sup> und von F. Krauß<sup>5</sup> wesentlich zur Klärung beigetragen.

Bekanntlich sind bei den Sulfaten und bei den Sulfiten des dreiwertigen Chroms die Hydrolysenerscheinungen stärker ausgebildet wie bei den Chloriden. Dadurch sowie wegen der Zweiwertigkeit der negativen Komponente und infolge des leichten Überganges der reinen Aquosalze in Acidoaquosalze ist die Möglichkeit zur Bildung von Salzgemischen gegeben und diese erschweren, hauptsächlich in den grünen Reihen, die Isolierung chemisch definierter Stoffe. Wir hielten es daher für zweckmäßig, einmal die Salze des dreiwertigen Chroms mit aromatischen Sulfosäuren, u. zw. wählten wir hiefür die *p*-Toluolsulfonate, näher zu studieren, weil bei denselben voraussichtlich wegen der Einwertigkeit der negativen Komponente die Verhältnisse einfacher liegen, als dies bei den Sulfaten und Sulfiten der Fall ist.

Bringt man, wie üblich, die durch Eindampfen konzentrierten Lösungen des *p*-toluolsulfonsauren Chroms bei Raumtemperatur zur Kristallisation, so erhält man graugrün gefärbte Blättchen, die, wie schon die Farbe andeutet, nicht einheitlich sind, sondern Gemische verschiedener Hydrate darstellen. Je nach der Darstellung schwankt der Wassergehalt zwischen 8 und 12 Mol. Wasser.

<sup>1</sup> E. Stiasny und C. Lochmann, *Collegium* 1925, 200.

<sup>2</sup> E. Stiasny und L. Szegö, *Collegium* 1926, 41.

<sup>3</sup> E. Stiasny und O. Grimm, *Collegium* 1928, 49.

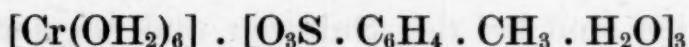
<sup>4</sup> E. Moles und M. Crespi, *Z. physikal. Chem.* 130, 342 (1927).

<sup>5</sup> F. Krauß, H. Querengässer und P. Weyer, *Z. allg. u. anorg. Chem.* 179, 413 (1929).

Wird das Konzentrieren der Lösungen und die Kristallisation unterhalb  $12^{\circ}$  vorgenommen, so erhält man ein blauviolette, ebenfalls in Blättchen kristallisierendes Salz, dessen Analyse auf einen Wassergehalt von 16 Molekülen  $H_2O$  hindeutet. Da sich jedoch das Salz beim Erhitzen in seinem Kristallwasser schon bei  $50^{\circ}$  hydrolysiert, so ist eine direkte Wasserbestimmung in demselben nicht möglich.

Bei der Durchrechnung der Erhöhung bzw. der Erniedrigung des Wassergehaltes um 1 Molekül zeigt sich, daß dieselben auf die theoretischen Chrom- und Schwefelwerte nur einen geringen Einfluß ausüben, der in die Größenordnung der Analysenfehler, insbesondere bei den Schwefelbestimmungen, fällt. Eine präzise Aussage über den Wassergehalt des blauvioletten Salzes aus der Analyse ist daher nicht möglich. Trotzdem glauben wir auf Grund zahlreicher reproduzierbarer Darstellungen, denselben mit 16 Mol.  $H_2O$  annehmen zu dürfen. Das Salz ist, wie sich durch die Aufnahme der Dampfdruckkurve ergeben hat, zwischen  $-0.5^{\circ}$  und  $+12^{\circ}$  beständig.

Durch isothermen Abbau des blauvioletten Salzes bei  $10^{\circ}$  und der graugrünen Mischhydrate bei  $30^{\circ}$  über Schwefelsäuren mit bestimmten Wasserdampfdrucken konnten wir ferner die Existenz eines 9-Hydrates, welchem die Formel



zukommt, feststellen. Der isobare Abbau im Tensieudiometer bei  $10 \text{ mm Hg}$ -Säule ergab, daß dasselbe bei diesen Bedingungen bis  $61^{\circ}$  beständig ist.

Werden das 16- bzw. das 9-Hydrat bei gewöhnlicher Temperatur über konzentrierter Schwefelsäure weiter entwässert, so gehen diese Salze, ähnlich wie dies Etard<sup>6</sup> bei der Entwässerung des violetten Chromsulfates unter den gleichen Bedingungen beobachtet hat, in ein intensiv grün gefärbtes 4er Hydrat über. Dasselbe benetzt sich sehr schwer mit Wasser und löst sich daher nur sehr langsam.

Die tiefgrüne Farbe dieser Lösung schlägt schon nach kurzer Zeit in die blauviolette der Hexaquochromsalze um, während Lösungen des Salzes in Alkohol oder in Aceton viel längere Zeit ihre grüne Farbe behalten. Es ist daher anzunehmen, daß sich aus dem grünen 4-Hydrat durch Einlagerung von Wassermolekülen das für die blauviolette Reihe charakteristische Komplexion  $[Cr(OH_2)_6] \cdots$  bildet. Wie die Wassermoleküle in dem grünen Salze gebunden sind, vermögen wir noch nicht anzugeben, jedenfalls ist aber seine grüne Farbe auffallend.

Die Lösungen des 16-Hydrates sind rein blau, jene des 9-Hydrates blauviolett gefärbt. Beim Erhitzen schlägt die Farbe nach Grün um. Versuche, aus diesen Lösungen einheitliche Salze in der Weise zu isolieren, daß man dieselben bei konstanter Tem-

<sup>6</sup> Etard, Bull. soc. chim. (2) 31, 200 (1879).

peratur zur Kristallisation zu bringen suchte, schlugen fehl. Da der Umwandlungspunkt der Aquosalze in Acidoaquosalze über  $60^\circ$  anzunehmen ist, wurde zunächst bei  $76^\circ$  gearbeitet. Dabei wurden jedoch graugrüne Mischhydrate erhalten, und als man bei  $100^\circ$  konzentrierte, erhielt man einen grünen Syrup, der nicht zur Kristallisation zu bringen war.

Da es somit nicht gelang, definierte Salze der grünen Acidoaquareihe zu erhalten, versuchten wir mit Hilfe von elektrolytischen Überführungsversuchen die Art der in den Lösungen vorhandenen Ionen festzustellen. Hierbei ergab sich, daß in den Lösungen des *p*-toluolsulfonsauren Chroms bei gewöhnlicher Temperatur nur Aquochromkomplexe kathodisch wandern. Auch die Lösung des bei  $76^\circ$  hergestellten Salzes enthält bereits kurz nach dem Auflösen bei gewöhnlicher Temperatur nur Aquochromionen. Dagegen sind in der Lösung des grünen Syrups auch nach langerer Zeit noch Acidoaquoionen nachweisbar.

Um festzustellen, ab welcher Temperatur die Aquochromionen sich in Acidoaquochromkomplexe umzuwandeln beginnen, wurden mit Lösungen der Mischhydrate bei immer höher ansteigenden Temperaturen Überführungsversuche ausgeführt. Dabei ergab sich, daß unterhalb  $60^\circ$  nur Aquochromkomplexe, oberhalb  $65^\circ$  aber bereits Acidoaquochromkomplexe zur Kathode wandern.

### V e r s u c h e.

#### 1. Darstellung der Chrom-*p*-toluolsulfonate.

##### a) Darstellung der Mischhydrate.

Die für nachstehend beschriebene Versuche benötigte *p*-Toluolsulfinsäure wurde uns von den Oderberger Chemischen Werken in Oderberg in freundlichster Weise zur Verfügung gestellt. Nach einmaligem Umkristallisieren erhielten wir dieselbe, 2 Mol. Wasser enthaltend, in vollkommen reiner Form. F. P.  $103^\circ$ .

Das *p*-toluolsulfonsaure Chrom gewannen wir durch Umsetzen von grünem Chromchlorid mit Silber-*p*-toluolsulfonat. Nach dem Einengen der vom Silberchlorid abfiltrierten Lösung bei Wasserbadtemperatur kristallisierte das Salz in Form graugrüner, ziemlich hygroskopischer Blättchen. Aus  $5\text{ g }$   $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{ H}_2\text{O}$  und  $15.7\text{ g }$  Silbersalz wurden  $9\text{ g }$  des Chromsalzes erhalten, welches bei gewöhnlicher Temperatur über Schwefelsäure getrocknet wurde. Die Lösung desselben ist im durchfallenden Lichte grün, im auffallenden Lichte blauviolett gefärbt. Bei den verschiedenen Darstellungen stellte sich jedoch heraus, daß der Wassergehalt des Salzes von der Temperatur der Kristallisation abhängig ist. So erhielten wir öfters ein Salz, dessen Analysenwerte auf ein 12-Hydrat hinwiesen, doch lagen hier, wie sich später herausstellte, Mischhydrate vor.

$0.3540\text{ g }$  Substanz gaben  $0.0345\text{ g }$   $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
 $0.3811\text{ g }$  " "  $0.3365\text{ g }$   $\text{BaSO}_4$ .

Ber. für  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 12 \text{H}_2\text{O}$ : Cr 6·65, S 12·31%.  
Gef.: Cr 6·66, S 12·13%.

Die Bestimmung des Chroms erfolgte in der üblichen Weise durch Fällen mit Ammoniak und Verglühen des Chromhydroxydes zum Oxyd im Wasserstoffstrom. Die Bestimmung des Schwefels nahmen wir nach der kombinierten Methode von Th. Warunis und A. v. Asbøth<sup>7</sup> vor.

Gelegentlich erhielten wir ein 8-Hydrat, manchmal lagen auch die Analysenwerte zwischen den für das 12- und das 8-Hydrat geforderten Gehalten an Chrom und Schwefel. Im folgenden werden diese Mischhydrate als „Mischsalze“ bezeichnet.

Wegen der außerordentlich großen Löslichkeit der Mischsalze konnten die Beständigkeitssbereiche der einzelnen Hydrate nicht durch Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Es gelang aber, wie später gezeigt wird, durch isobaren und isothermen Abbau die Beständigkeitsgrenzen der Hydrate zu ermitteln.

### b) Darstellung der graugrünen Hydrate bei höherer Temperatur.

Da anzunehmen war, daß bei höherer Temperatur an Stelle der blauen Aquosalze grüne Acidoaquosalze auftreten werden, wurde die Kristallisation des *p*-toluolsulfonsauren Chroms bei einer konstanten Temperatur vorgenommen, welche über dem für die Sulfate bekannten Umwandlungspunkt lag<sup>8</sup>.

Die gesättigte Lösung des Mischsalzes wurde bei 76° in einem durch Tetrachlorkohlenstoffdampf auf diese Temperatur gehaltenen Thermostaten unter Durchsaugen von Luft eingedunstet, nachdem vorher, um Gleichgewicht zu erhalten, die Lösung drei Stunden bei derselben Temperatur belassen worden war. Man erhielt dunkelblaugrüne, schuppige Kristalle, die auf einer auf der gleichen Temperatur gehaltenen Nutsche (76°) abgesaugt wurden. Die Trocknung des Salzes geschah wieder über Schwefelsäure.

Angewandt wurden 20 g Rohsalz; die Ausbeute betrug 14 g des 10-Hydrates.

0·3500 g Substanz gaben 0·0350 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .  
0·4640 g " 0·4382 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. für  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ : Cr 6·97, S 12·90%.

Gef.: Cr 6·84, S 12·97%.

Das Salz löst sich in Wasser mit grünblauer Farbe auf, die etwas grünstichiger ist wie die Farbe der Mischsalzlösung. Nach den Abbauversuchen ergab sich jedoch, daß auch hier ein Mischhydrat vorliegt.

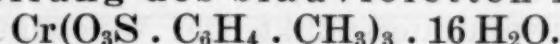
Versuche, bei 100° zu einem niederen Hydrat zu gelangen, schlugen fehl, da hiebei nur ein zäher, grüner Syrup erhalten wurde, der nicht kristallisierte. Die Lösung dieses Syrups ist tiefgrün gefärbt; die Farbe schlägt jedoch nach kurzer Zeit, einige

<sup>7</sup> Chem. Ztg. 34, 1285 (1910).

<sup>8</sup> A. Sénéchal, C. r. 156, 552 (1913); A. Schröter, Ann. Phys. Chem. Pogg. 53, 513 (1841).

Stunden bei Zimmertemperatur belassen, in Blauviolettt um. Die Umwandlung erfolgt somit auch hier ziemlich rasch. Wird der grüne Syrup in wasserfreiem Aceton gelöst, so erhält man eine tiefgrüne Lösung, deren Farbe sich auch bei tagelangem Stehen nicht ändert.

c) Darstellung des blauvioletten Hydrates.



Man kann das Salz erhalten, wenn man die gesättigte, in der Kälte bereitete Lösung des Mischesalzes über Schwefelsäure bei Temperaturen, die  $12^\circ$  nicht übersteigen, abdunsten lässt. Am besten hat sich jedoch nachstehende Methode bewährt.

Das Mischesalz wird in Aceton gelöst und zu der Lösung werden 9—10 Mol. Wasser, berechnet auf die angewandte Menge Rohsalz, hinzugefügt. Die Lösung wird in einer weithalsigen Flasche, die mit einem Gummistopfen versehen ist, durch welchen ein unten umgebogenes Glasrohr führt, einige Tage in Eis stehen gelassen und darauf wird bei  $0^\circ$  das Aceton durch Absaugen entfernt. Das Salz kristallisiert einheitlich in blauvioletten, glänzenden Blättchen aus. Es wird durch Abpressen auf einer Tonplatte von der Mutterlauge befreit und in gut schließenden Flaschen aufbewahrt. Da die wasserärmeren Hydrate nicht rein blauviolettt, sondern grünlich gefärbt sind, so ist ihre Anwesenheit im 16-Hydrat unschwer zu erkennen.

Die Ausbeuten sind gering und betragen etwa 30% der Theorie.

Beim Liegen an der Luft verliert das Salz Wasser und wandelt sich in wasserärmeren, graugrüne Hydrate um. In verschlossenen Gefäßen ist es dagegen in der Kälte ohne weiteres haltbar.

Die Lösung des Salzes ist rein blau gefärbt.

0.3042 g Substanz gaben 0.0272 g  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

0.3750 g " " 0.3074 g  $\text{BaSO}_4$ .

Ber. für  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$ : Cr 6.09, S 11.27%.

Gef.: Cr 6.11, S 11.26%.

d) Darstellung eines grünen Hydrates durch Entwässern des Mischesalzes bei gewöhnlicher Temperatur.

Wie auch der isotherme Hydratabbau des Mischesalzes zeigte, gelangt man durch starke Entwässerung desselben über konzentrierter Schwefelsäure bei gewöhnlicher Temperatur zu einem wasserärmeren, grasgrünen Hydrat, das sich in Wasser im Gegensatz zu den wasserreicherem Hydraten sehr schwer löst, wohl aber in Alkohol und Aceton mit rein grüner Farbe leicht löslich ist. Während die grüne Farbe der wässerigen Lösung in kurzer Zeit nach Violett umschlägt, ist dies bei den Lösungen in Alkohol bzw. Aceton nicht der Fall. Dieselben behalten ihre grüne Farbe auch nach tagelangem Stehen bei.

Die Analyse dieses Salzes ergab:

0.3891 g Substanz gaben 0.0471 g Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

0.4818 g " 0.5430 g BaSO<sub>4</sub>.

Ber. für Cr(O<sub>3</sub>S-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.4H<sub>2</sub>O: Cr 8.16, S 15.10%.

Gef.: Cr 8.28, S 15.48%.

## 2. Überführungsversuche bei wässrigen Lösungen der Chrom-*p*-toluolsulfonate.

Um den Umwandlungspunkt, bei welchem aus den reinen Aquosalzen Acidoaquosalze entstehen, festzustellen, wurden nachstehend beschriebene Überführungsversuche ausgeführt. Dieselben wurden zuerst in dem von A. Coehn<sup>9</sup> beschriebenen einfachen Apparat vorgenommen. Da sich dabei jedoch infolge Erwärmung der Lösung bei den Elektroden Strömungen einstellten und dadurch die Wanderung der Ionen verschleiert wurde, schmolzen wir an die Schenkel des Coehnschen Apparates noch je einen weiteren Schenkel an.

Bei der Überführung bei niederen Temperaturen wurde die zu prüfende Lösung in den Apparat so eingeführt, daß dieselbe über die offenen Hähne zu stehen kam und Luftblasen vollständig vermieden wurden. Dann wurden die beiden Hähne geschlossen, die überstehende Lösung abgegossen, die Schenkel mit destilliertem Wasser ausgespült und darauf die Lösung des Leitsalzes eingefüllt. Bei Überführungsversuchen oberhalb 50° wurde die Lösung in dem Mittelschenkel nur bis zu den Hahnküken eingefüllt und darüber genau passende Scheibchen aus gehärtetem Filtrerpapier gelegt. Die Hahnbohrungen wurden in der Weise gefüllt, daß man die Leitlösung mittels einer Pipette bei halbgeöffnetem Hahn zutropfen ließ, während der andere geschlossen blieb. Darauf wurden die Schenkel mit der das Leitsalz enthaltenden Lösung angefüllt und die Elektroden, aus kleinen Platinblechen bestehend, in die äußeren Schenkel eingesetzt. Für das Gelingen des Versuches ist es wesentlich, daß die beiden Hähne so angebracht sind, daß die Mitte ihrer Bohrungen in einer zu den oberen Marken der Apparatur parallelen Ebene liegt und daß die Hahnbohrungen gleich weit wie die Schenkel des Apparates sind. Die Regulierung der Temperatur bei Versuchen bis 16° geschah im Wasserbad durch Zufluß von Wasser konstanter Temperatur, bei höheren Temperaturen mittels Gasheizung bei Benutzung eines Temperaturregulators. Die Temperaturschwankungen beliefen sich auf höchstens ± 1°.

Zur Dichtung der Hähne oberhalb 50° hat sich Ramsayfett, in welches Graphit eingerieben war, bewährt.

Die Apparatur wurde mit CuSO<sub>4</sub>-Lösung als Mittelschicht und Schwefelsäure als Leitlösung auf Diffusion geprüft. Die Versuche ergaben, daß bei dieser Anordnung selbst bei 95° die Diffusion vollständig vermieden werden kann.

Nach beendetem Versuche wurden noch unter Stromdurchgang die Hähne geschlossen und die Flüssigkeit der Schenkel in Bechergläser entleert. Eventuell abgeschiedenes Chromhydroxyd wusch man mit verdünnter Salzsäure aus. Dann wurde auch die Mittelschicht zur Analyse bereitgestellt.

Qualitativ wurde auf Chrom mit der Wasserstoffsuperoxydreaktion geprüft, nachdem die Lösung vorher eingedampft und im Nickeltiegel mit KOH und Na<sub>2</sub>O<sub>2</sub> geschmolzen worden war. In diesem Rückstande prüfte man nach der bereits angegebenen Methode auch auf Schwefelsäure.

Quantitativ: Das Chrom wurde mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt und darauf zum Oxyd verglüht. Im Filtrat geschah die Bestimmung des Schwefels nach Asboth.

<sup>9</sup> A. Coehn, Z. Elektrochem. 15, 653 (1909).

Die Ergebnisse unserer zahlreichen Versuche sind in den nachstehenden Tabellen auszugsweise zusammengefaßt.

Tabelle 1.

Überführungsversuche mit dem blauvioletten Chromsalz  
 $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$  bei  $0^\circ$ .

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchs-dauer	Nach beendigtem Versuche		
	Mittel-schicht	Leit-lösung				Anodenraum	Mittel-schicht	Kathoden-raum
1	$\frac{n}{2}$ Chrom-salz-lösung	$\frac{n}{10}$ <i>p</i> -Toluol-sulfon-säure-lösung	$0^\circ$	70	7h	schwach gelblich gefärbt, kein Chrom nachweisbar	tiefblau gefärbt	tiefblau gefärbt, $0.0251 \text{ g Cr}$ , kein Schwefel nachweisbar
2	$\frac{n}{1}$ Chrom-salz-lösung	$\frac{n}{10}$ <i>p</i> -Toluol-sulfon-säure-lösung	$0^\circ$	70	8h	schwach gelblich gefärbt, kein Chrom nachweisbar	tiefblau gefärbt	tiefblau gefärbt, $0.0628 \text{ g Cr}$ , kein Schwefel nachweisbar

Tabelle 2.

Überführungsversuche mit „Mischsalz“  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$ ;  
 $x = 8-10$  Mole  $\text{H}_2\text{O}$  bei gewöhnlicher Temperatur.

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchs-dauer	Bei beendigtem Versuche		
	Mittel-schicht	Leit-lösung				Anodenraum	Mittel-schicht	Kathoden-raum
3	$\frac{n}{2}$ Misch-salz-lösung	$\frac{n}{10}$ <i>p</i> -Toluol-sulfon-säure-lösung	13 bis $14^\circ$	70	8h	kein Chrom nachweisbar	—	$0.0273 \text{ g Cr}$
4	$\frac{n}{1}$ Misch-salz-lösung	$\frac{n}{4}$ Kalium-chlorid-lösung	$15^\circ$	70	16h	schwach gelblich gefärbt; kein Chrom. aber Schwefel nachweisbar	$0.2979 \text{ g Cr}$ $0.5500 \text{ g S}$ $\text{Cr} : \text{S} = 1 : 2.97$	kein Schwefel nachweisbar, $0.0536 \text{ g Cr}$
5	$\frac{n}{1}$ Misch-salz-lösung	$\frac{n}{4}$ Kalium-chlorid-lösung	$15^\circ$	70	18h	kein Chrom nachweisbar, aber $0.0395 \text{ g S}$	$0.2943 \text{ g Cr}$ $0.5434 \text{ g S}$ $\text{Cr} : \text{S} = 1 : 2.99$	kein Schwefel nachweisbar, $0.0608 \text{ g Cr}$

Zu den Versuchen 1—5: Die Verwendung von *p*-Toluolsulfonsäure bzw. ihres Natriumsalzes oder von Kaliumchlorid als Leitsalz übt auf die Ionenwanderung keinen Einfluß aus. Bei allen Versuchen wandert Chrom nur kathodisch. Schwefel ist im Kathodenraum nicht nachweisbar.

Um den Umwandlungspunkt festzustellen, bei welchem neben Chrom auch *p*-Toluolsulfonsäure kathodisch wandert und mithin die Umwandlung des reinen Aquochromkomplexes in einen Acidooquochromkomplex eintritt, wurden Überführungsversuche des „Mischsalzes“ in der Weise ausgeführt, daß die Lösungen im Überführungsapparat zunächst während etwa drei Stunden auf einer bestimmten Temperatur gehalten und nachher erst bei der gleichen Temperatur der Strom eingeschaltet wurde.

Tabelle 3.

Überführungsversuche mit „Mischsalz“ bei höheren Temperaturen.

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchsdauer	Bei beendigtem Versuche		
	Mittelschicht	Leitlösung				Anodenraum	Mittelschicht	Kathodenraum
6	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	50°	74	3h	kein Chrom nachweisbar, farblos	blauviolett gefärbt	kein Schwefel, aber Chrom nachweisbar, die Lösung war blau gefärbt
7	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	60°	90	4½h	kein Chrom nachweisbar, farblos	0·1688 g Cr, 0·3096 g S, Cr : S = = 1 : 2·978	grünes Chromhydroxyd ausgesunken, 0·0842 g Cr, kein Schwefel nachweisbar
8	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	65°	74	4½h	kein Chrom nachweisbar, farblos	blauviolett (grünlich), 0·1894 g Cr, 0·3430 g S, Cr : S = = 1 : 2·936	grünes Chromhydroxyd ausgesunken, 0·0723 g Cr, 0·0084 g S, Cr : S = = 1 : 0·188
9	$\frac{n}{1}$ Mischsalzlösung	$\frac{n}{2}$ Kaliumchloridlösung	70°	75	4½h	kein Chrom nachweisbar, farblos	blauviolett bis grünlich, 0·1578 g Cr, 0·2956 g S, Cr : S = = 1 : 3·038	grünes Chromhydroxyd ausgesunken, 0·0770 g Cr, 0·0103 g S, Cr : S = = 1 : 0·217

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchs-dauer	Nach beendigtem Versuche		
	Mittel-schicht	Leit-lösung				Anodenraum	Mittel-schicht	Kathoden-raum
10	$\frac{n}{1}$ Misch-salz-lösung	$\frac{n}{2}$ Kalium-chlorid-lösung	85°	40	2h	die Lösung war ganz schwach gelb gefärbt, kein Chrom nachweisbar	die Lösung war reingrün gefärbt	Chrom war als Hydroxyd ausgefallen, 0.0179 g Cr, 0.0098 g S, Cr : S = 1 : 0.887
11	$\frac{n}{1}$ Misch-salz-lösung	$\frac{n}{2}$ Kalium-chlorid-lösung	83°	84	3½h	die Lösung war ganz schwach gelb gefärbt, kein Chrom nachweisbar	die Lösung war reingrün gefärbt, 0.2999 g Cr, 0.5501 g S, Cr : S = 2.977	Chrom war als Hydroxyd ausgefallen, 0.0314 g Cr, 0.0158 g S, Cr : S = 1 : 0.816
12	$\frac{n}{1}$ Misch-salz-lösung	$\frac{n}{2}$ Kalium-chlorid-lösung	94°	40	4½h	die Lösung war etwas gelblich, fast farblos	die Lösung war reingrün gefärbt, 0.1603 g Cr, 0.2952 g S, Cr : S = 1 : 2.988	Chrom war als Hydroxyd ausgefallen, 0.0337 g Cr, 0.0181 g S, Cr : S = 1 : 0.871

**Ergebnis:** Diese Überführungsversuche zeigen, daß bis 60° im Kathodenschenkel kein Schwefel nachgewiesen werden kann, während bei 65° im Kathodenraum neben Chrom auch *p*-Toluolsulfonsäure vorhanden ist. Ab 60° wandern demnach bereits Acidoaquokomplexe. Oberhalb 85° ist das Verhältnis von Chrom zu Schwefel in der Kathodenflüssigkeit auf 1 : 0.871 gestiegen. Ob dann nur Monoacidoaquochromkomplexe vorliegen, oder ob neben Diacidoaquochromkomplexen noch Aquochromkomplexe vorhanden sind, darüber kann natürlich nichts ausgesagt werden.

Um einen Überblick zu erhalten, ob die bei höheren Temperaturen gewonnenen Acidoaquokomplexe in Lösung bei gewöhnlicher Temperatur haltbar sind, wurden nachstehende Versuche angestellt. Es zeigte sich dabei, daß in wässriger Lösung das bei 78° gewonnene grüne Acidoaquochromsalz sich bei gewöhnlicher Temperatur rasch in das reine Aquosalz zurückverwandelt. Bei dem bei 100° erhaltenen Acidoaquosalz ging dagegen die Umwandlung langsamer vor sich.

Tabelle 4.

Überführungsversuch des bei 78° hergestellten Chrom-*p*-toluolsulfonats.  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$  bei 16°.

Versuch	Bei Versuchsbeginn		Temperatur	Volt	Versuchs-dauer	Bei beendigtem Versuch		
	Mittel-schicht	Leit-lösung				Anodenraum	Mittel-schicht	Kathoden-raum
13	$\frac{n}{2}$ Lösung des 10- Hydrates (Acido- aquo- salzes)	$\frac{n}{2}$ Kalium- chlorid- lösung	16°	70	6h	die Lösung war schwach gelblich ge- färbt, kein Chrom nach- weisbar	die Lösung war blau- violett ge- färbt	die Lösung war tiefblau- violett ge- färbt, kein Schwefel nachweisbar, 0.0657 g Cr

Überführungsversuch des bei 100° hergestellten Chrom-*p*-toluolsulfonates bei 16°

14	Lösung des bei 100° ge- wonnenen Acido- aquo- salzes	$\frac{n}{2}$ Kalium- chlorid- lösung	16°	74	6h 15'	kein Chrom nachweisbar	die Lösung war blau- violett ge- färbt, 0.2306 g Cr, 0.4218 g S, Cr : S = = 1 : 2.97	die Lösung war tiefblau- violett ge- färbt, 0.0514 g Cr, 0.0143 g S, Cr : S = = 1 : 0.45
----	--	--	-----	----	-----------	---------------------------	---	---

### 3. Feststellung der einzelnen Hydrate des *p*-toluolsulfonsauren Chroms.

Da die Bestimmung des Wassergehaltes in den einzelnen Salzen nach den üblichen Methoden des Trocknens bei 110° versagt, indem bei diesen Temperaturen und auch schon bei niederen (50°) bereits hydrolytische Erscheinungen eintraten, was sich dadurch zeigte, daß die getrockneten Salze in Wasser nicht mehr restlos löslich waren und weil, wegen der zu großen Löslichkeit der Salze, Löslichkeitsbestimmungen bei verschiedenen Temperaturen schwer durchführbar waren, mußte die Ermittlung des Existenzbereiches der einzelnen Hydrate auf dem Wege des isothermen und des isobaren Hydratabbaues versucht werden.

Zur Orientierung wurde zunächst die Dampfspannungskurve des violetten Salzes bei einem Temperaturintervall von -20 bis +20° aufgenommen; es geschah dies in der Weise, daß das Salz in ein langhalsiges Kölbchen mit angeschmolzenem Manometer mit Quecksilberfüllung gebracht und das Kölbchen in verschiedene Kältemischungen zur Einstellung des zugehörenden Dampfdruckes längere Zeit eingetaucht wurde. Die Ablesung der Dampfdrucke geschah mit einem Kathetometer. Die Versuchs-

ergebnisse sind in nachstehender graphischer Darstellung, bei welcher auf der Abszisse die Temperatur und auf der Ordinate der Dampfdruck in mm Hg-Säule aufgetragen wurde, mitgeteilt. Bei  $-0^{\circ}5$  und bei  $+12^{\circ}$  sind je ein Knickpunkt vorhanden; zwischen diesen Punkten wie auch von  $-20^{\circ}$  bis  $-0^{\circ}5$  und oberhalb  $12^{\circ}$  baut sich das Salz kontinuierlich ab. Diese Knickpunkte zeigen Umwandlungspunkte bestimmter Hydrate an.

Dampfspannungskurve des violetten  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S}\cdot\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_3)_3\cdot16\text{H}_2\text{O}$

berechnet: 6·09% Cr u. 11·24% S

gefunden: 6·06% Cr u. 11·35% S

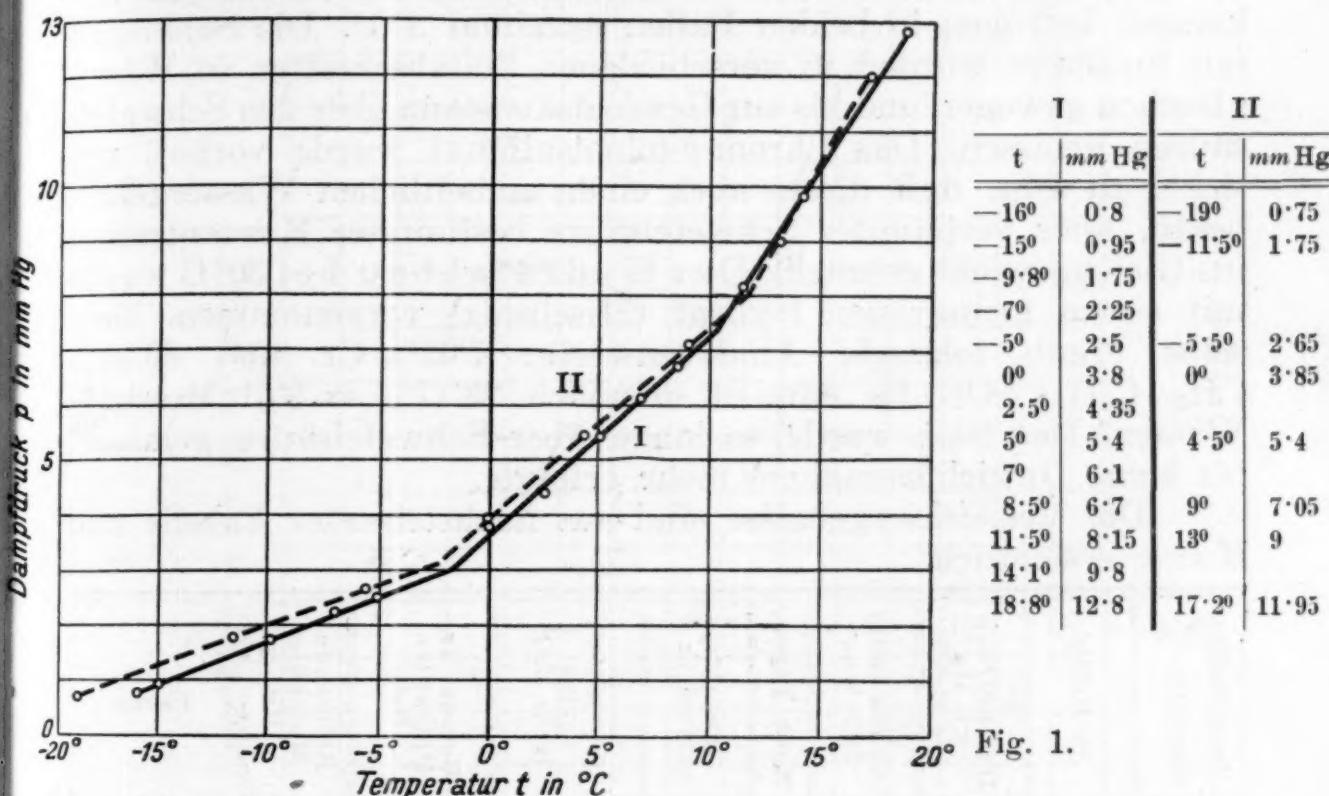


Fig. 1.

Darauf wurde nach der Methode von van Bemmelen<sup>10</sup>, wie sie in der letzten Zeit besonders von A. Benrath<sup>11</sup> für die Feststellung der einzelnen Hydrate bei komplexen Kobaltsalzen angewandt wurde, der isotherme Hydratabbau bei  $+10^{\circ}$  und  $+30^{\circ}\text{C}$  über Schwefelsäure von bestimmtem Dampfdruck vorgenommen. Die Apparatur von A. Benrath wurde für unsere Zwecke dahin abgeändert, daß man hiezu Glasgefäß von etwa  $250\text{ cm}^3$  Inhalt mit eingeschliffenen Stöpseln benützte, die innen, etwa  $5\text{ cm}$  vom Boden, mit 3 Glashäkchen versehen waren, an denen mittels Ösen ein Kupferdrahtnetz hing. Auf diesem stand ein Glasschälchen mit dem zu untersuchenden Salz. Es wurden stets ca. 2 g desselben eingewogen. Die Gefäße wurden mit Schwefelsäuren von bestimmtem Wasserdampfdruck bis zum vierten Teil angefüllt.

Die Konzentrationen der verschiedenen Säuren mit bestimmter Wasserdampfspannung wurden aus den Tabellen von

<sup>10</sup> Z. anorg. Chem. 13, 239 (1897).

<sup>11</sup> Z. anorg. Chem. 138, 65 (1924).

Regnault-Sorel<sup>12</sup> und die dazugehörigen spez. Gewichte derselben mit Hilfe der Tabellen von Lunge, Isler und Naef<sup>13</sup> extrapoliert. Die Einstellung der benötigten Schwefelsäuren von bestimmtem Wasserdampfdruck nach den spezifischen Gewichten geschah mit der Mohr-Westphalschen Waage.

Die einzelnen Gefäße wurden in einen hierzu hergerichteten Thermostaten gestellt, der aus einem doppelwandigen Blechkasten bestand und zur Vermeidung von Wärmeausstrahlungen von einer Kieselgurschicht umgeben war. Bei Versuchen bei 30° C wurde der Kasten mittels eines Heizdrahtes elektrisch geheizt und bei 10° C durch fließendes Wasser gekühlt. Die Temperaturschwankungen betrugen in beiden Fällen maximal  $\pm 1^\circ$ . Die Schälchen mit Substanz wurden in verschiedenen Zeitabschnitten in Wägegläschen gewogen und bis zur Gewichtskonstanz über den Schwefelsäuren gelassen. Das Chrom-*p*-toluolsulfonat wurde vorher, um sicher zu sein, daß dieses auch einen einheitlichen Wassergehalt besaß, über verdünnter Schwefelsäure bestimmter Konzentration ins Gleichgewicht gebracht. Der Hydratabbau bei 30° C wurde mit einem graugrünen Hydrat (Mischsalz) vorgenommen. Daselbe ergab folgende Analysenwerte: 7.09% Cr und 69.44%  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3$ . Es enthielt demnach  $23.47\% = 9.51$  Moleküle Wasser. Das Salz wurde so lange über Schwefelsäure gelassen, bis keine Gewichtsabnahme mehr erfolgte.

Die Versuchsergebnisse sind aus nachstehender Tabelle und Kurve ersichtlich.

Spezifisches Gewicht $\frac{150}{40}$	% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Dampfdruck $\text{mm Hg}$ der H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Angewandte Substanz	Nach Tagen	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in % H <sub>2</sub> O	Verlust an Molekülen H <sub>2</sub> O	Bleibende Moleküle H <sub>2</sub> O	Farbe
1.840	95.60	—	2.0362	93	0.3751	18.59	7.57	1.94	grasgrün
1.818	89.69	0.18	1.9827	93	0.3257	16.42	6.68	2.83	"
1.763	82.88	0.41	2.0547	38	0.1527	7.43	3.02	6.49	moosgrün
1.716	78.56	0.92	1.9850	69	0.0778	3.83	1.55	7.96	grünstich.grau
1.696	76.84	1.26	2.0016	27	0.0338	1.688	0.68	8.83	"
1.637	71.90	2.05	1.9705	13	0.0253	1.284	0.52	9.00	"
1.589	67.78	3.13	1.9993	17	0.0215	1.075	0.43	9.08	"
1.573	66.42	3.65	1.9668	10	0.0176	0.895	0.36	9.15	"
1.520	61.59	5.25	1.9420	23	0.0301	1.55	0.63	8.88	rötlichgrau
1.435	53.59	9.90	1.9873	23	0.0264	1.328	0.54	8.97	grau
1.372	47.15	13.75	1.9675	23	0.0241	1.225	0.50	9.01	"
1.327	42.42	16.40	2.1324	23	0.0226	1.06	0.43	9.08	"
1.315	40.93	17.32	1.9992	23	0.0192	0.96	0.39	9.12	grauviolett
1.295	38.61	18.75	2.0139	23	0.0109	0.54	0.22	9.29	"
Zunahme									
1.225	30.48	23.48	2.2010	13	0.0252	+ 1.14	+ 0.46	9.97	noch trock.
1.151	21.00	27.40	2.0039	13	0.2475	+ 12.35	+ 5.07	14.58	flüssig
1.119	16.88	29.80	2.0463	13	1.5396	+ 75.24	+ 30.63	40.14	"
1.071	10.25	33.30	1.9962	13	1.7181	+ 85.87	+ 34.96	44.47	"
1.009	1.45	40.50	1.9784	13	1.8330	+ 92.66	+ 37.73	47.24	"

<sup>12</sup> Landolt-Bornstein II, 1395 (1923)

<sup>13</sup> Chem. Kal. 1923, Bd. I, 49.

Isotherm. Hydratabbau von  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 9 \cdot 51 \text{H}_2\text{O}$   
bei  $30^\circ$ .

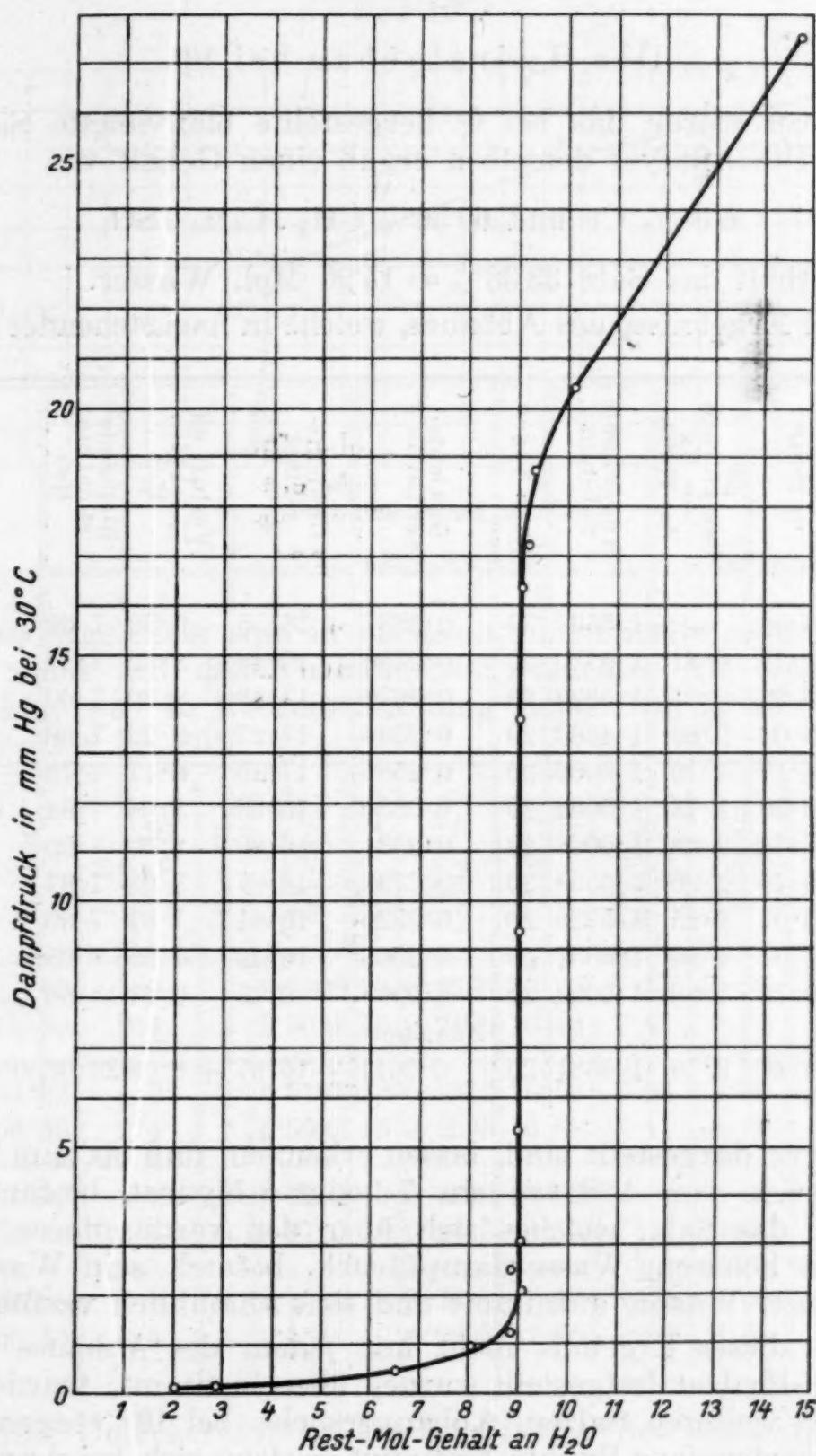


Fig. 2.

Die Kurve zeigt deutlich, daß bei der angewandten Temperatur von  $30^\circ$  nur das 9-Hydrat beständig ist. Das Mischsalz, welches sich über den konzentrierteren Schwefelsäuren befand, baut sich bis zum Wasserdampfdruck von  $1 \cdot 26 \text{ mm}$  kontinuierlich ab. Von da ab tritt die stabile Existenz des 9-Hydrates deutlich hervor, während das Salz, welches sich über verdünnteren

Säuren als 23.48 mm Wasserdampfdruck befand, Wasser aufnimmt und sich allmählich verflüssigt.

### Der Hydratabbau bei 10°.

Hiezu wurde das bei 0° hergestellte blauviolette Salz verwendet. Die Analyse desselben ergab einen Gehalt von

6.06% Cr und 60.56%  $\text{CH}_3 \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{SO}_3$ ,

somit enthält das Salz 33.38% = 15.90 Mol. Wasser.

Die Ergebnisse des Abbaues, welche in nachstehender Tabelle

Spezifisches Gewicht $\frac{150}{40}$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	10° Dampfdruck mm Hg der $\text{H}_2\text{SO}_4$	Angewandte Substanz	Nach Tagen	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in % $\text{H}_2\text{O}$	Verlust an Molekülen $\text{H}_2\text{O}$	Bleibende Moleküle $\text{H}_2\text{O}$	Farbe
1.840	96.56	—	1.5562	32	0.2887	18.55	8.38	7.62	grünlichgrau
1.707	77.77	0.31	1.5730	20	0.2750	17.48	8.32	7.57	„
1.653	73.22	0.61	1.5336	20	0.2672	17.43	8.30	7.60	„
1.593	68.08	0.89	1.4863	20	0.2566	17.27	8.22	7.68	„
1.549	64.17	1.19	1.5066	20	0.2585	17.16	8.17	7.73	„
1.485	58.30	1.78	1.5062	20	0.2550	16.93	8.06	7.84	„
1.479	57.74	2.08	1.5066	20	0.2531	16.80	8.00	7.90	„
1.457	55.78	2.30	1.6599	20	0.2798	16.87	8.03	7.87	„
1.429	53.01	2.85	1.5220	20	0.2529	16.61	7.91	7.99	„
1.316	41.04	4.88	1.5551	20	0.2565	16.49	7.85	8.05	„
1.172	23.73	7.88	1.5099	20	— 0.0069	— 0.45	— 0.21	15.68	violett, trock.
1.101	14.48	9.78	1.5381	20	0.2611	+ 16.97	+ 8.08	23.98	dunkelviolett, feucht

und Kurve dargestellt sind, lassen erkennen, daß bis zum Wasserdampfdruck von 4.88 mm ein 7- oder 8-Hydrat beständig ist, während das Salz, welches sich über den verdünnteren Säuren, also von höherem Wasserdampfdruck, befand, sein Wasser beibehält bzw. Wasser aufnimmt und sich allmählich verflüssigt.

Da dieses Ergebnis nicht mit jenem des Abbaues bei 30°, wo ein 9-Hydrat festgestellt wurde, übereinstimmt, wurden noch mit vier weiteren Salzen Abbaubersuche bei 10° vorgenommen, u. zw. wurden jene Punkte bestimmt, welche sich bei Anwendung von Schwefelsäuren mit einem Wasserdampfdruck von 4.3 mm und 2.4 mm Hg-Säule bei 10° ergeben.

Die angewandten Salze hatten folgende Zusammensetzung:

Salz 1	gef. 6.00% Cr, daraus ber. sich ein Wassergehalt von 16.75 Mol. $\text{H}_2\text{O}$
” 2 ”	6.01% Cr, ” ” ” ” ” 16.50 ” $\text{H}_2\text{O}$
” 3 ”	6.02% Cr, ” ” ” ” ” 16.50 ” $\text{H}_2\text{O}$
” 4 ”	5.94% Cr, ” ” ” ” ” 17.00 ” $\text{H}_2\text{O}$

Isotherm. Hydratabbau von  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 16 \text{H}_2\text{O}$   
bei  $10^\circ$ .

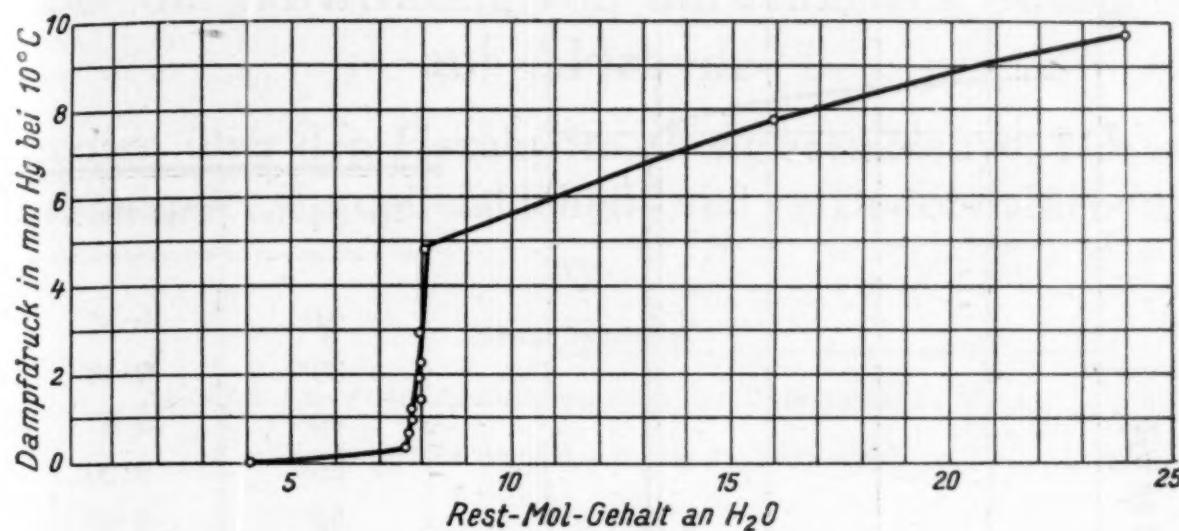


Fig. 3.

Die Ergebnisse sind in nachstehender Tabelle mitgeteilt. Sie weisen mehr auf das Vorhandensein eines 9- als eines 8-Hydrates hin, was in Übereinstimmung stehen würde mit den Abbauversuchen bei  $30^\circ$ .

Spezifisches Gewicht $\frac{150}{40}$	% $\text{H}_2\text{SO}_4$	$10^0$ Dampfdruck $\text{mm Hg}$ der $\text{H}_2\text{SO}_4$	Salz Nr.	Angewandte Substanz	Nach Tagen	Gewichtsverlust in g	Gewichtsverlust in % $\text{H}_2\text{O}$	Verlust an Molekülen $\text{H}_2\text{O}$	Bleibende Moleküle $\text{H}_2\text{O}$	Farbe
1.351	44.95	4.2	1	1.5308	18	0.2506	16.37	7.88	8.87	grünlichgrau
1.455	55.50	2.4	1	1.5024	18	0.2476	16.48	7.93	8.82	"
1.351	44.95	4.2	2	1.5187	18	0.2511	16.53	7.94	8.57	grünlichgrau
1.455	55.50	2.4	2	1.5002	18	0.2533	16.88	8.11	8.39	"
1.351	44.95	4.2	3	1.6540	18	0.2649	16.02	7.68	8.82	grünlichgrau
1.455	55.50	2.4	3	1.4710	18	0.2638	16.10	7.72	8.78	"
1.351	44.95	4.2	4	1.4932	18	0.2613	17.50	8.50	8.50	grünlichgrau
1.455	55.50	2.4	4	1.6341	18	0.2893	17.70	8.60	8.40	"

Diese Unsicherheit in der Ermittlung des beständigen Hydrates ist bedingt durch die Ungenauigkeit der Errechnung des Wassergehaltes des blauvioletten Salzes. Letzteres lässt sich aber nur aus den bei der Analyse sich ergebenden Chrom- und Schwefelwerten feststellen. Alle Fehler bei der Methode der Bestimmung dieser Werte müssen daher auch die Genauigkeit der Ermittlung des beständigen Hydrates beeinflussen.

Schließlich hatte Herr Dr. L. Klebert noch die Freundlichkeit, die obere Beständigkeitsgrenze des 9-Hydrates durch isobaren Abbau desselben im Tensieudiometer festzustellen.

**Isobarer Hydratabbau von  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 9 \cdot 51 \text{ H}_2\text{O}$**   
**bei 10 mm Hg.**

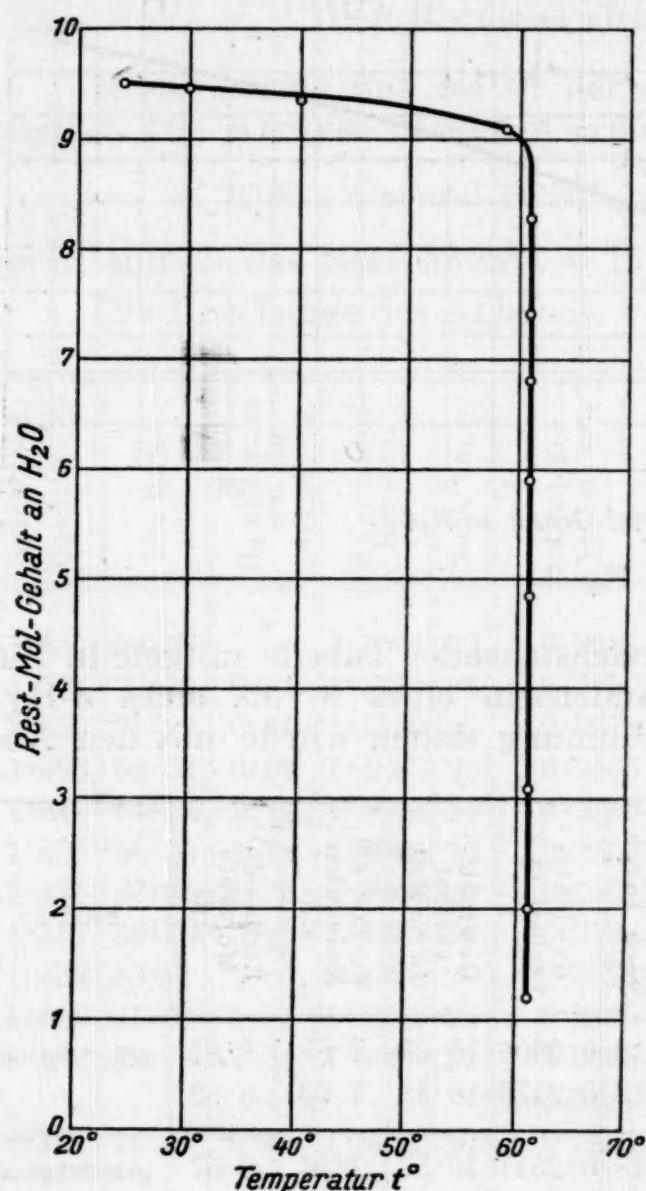


Fig. 4.

Das  $\text{Cr}(\text{O}_3\text{S} \cdot \text{C}_6\text{H}_4 \cdot \text{CH}_3)_3 \cdot 9 \text{ H}_2\text{O}$  ist somit bei 10 mm Hg-Druck bis  $61^\circ$  beständig.

# Über die Einwirkung von ultravioletten Strahlen auf Aldehyde

(Studien über den Hexahydro-phenylazetaldehyd, Hexahydro- $\beta$ -phenylpropionaldehyd und *n*-Dodezylaldehyd)

Von

Fritz Sigmund

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 25. April 1929)

In einer früheren Mitteilung wurde über das Verhalten von Hexahydrobenzaldehyd, Phenylazetaldehyd und Hydrozimtaldehyd bei der Einwirkung von ultravioletten Strahlen berichtet<sup>1</sup>. Es konnte gezeigt werden, daß Phenylazetaldehyd und Hydrozimtaldehyd, die sonst vielfach wie aliphatische Aldehyde reagieren, bei der Bestrahlung kein Kohlenoxyd abspalten, sondern nur zum Teil in polymere Produkte übergehen. In dieser Hinsicht verhalten sich diese beiden fettaromatischen Aldehyde wie der Benzaldehyd, welcher nach übereinstimmenden Beobachtungen bei der Belichtung mit ultravioletten Strahlen im wesentlichen unverändert bleibt<sup>2</sup>. Die gesättigten Homologen des Formaldehydes hingegen, auch solche, deren Aldehydgruppe an ein tertiäres Kohlenstoffatom gebunden ist<sup>3</sup>, spalten bei der Bestrahlung reichlich Kohlenoxyd ab unter Bildung des Kohlenwasserstoffes neben Polymerisationsprodukten des Aldehydes. Dieses Verhalten konnte sowohl von Berthelot und Gaudéechon<sup>4</sup> als auch von Franke und Pollitzer<sup>5</sup> an so vielen Beispielen beobachtet werden, daß es geradezu als eine Reaktion auf solche Aldehyde angesehen werden kann.

Der Hexahydrobenzaldehyd verhielt sich nun wie die gesättigten aliphatischen Aldehyde, er wird durch die Belichtung in Kohlenoxyd und Hexahydrobenzol zerlegt. Im Hinblick auf die Feststellung von Franke und Pollitzer, daß Krotonaldehyd und Zimtaldehyd kein Gas abspalten, wurde in der obgenannten früheren Mitteilung die Ansicht ausgesprochen, daß einer Kohlenstoffdoppelbindung, einem Phenylrest und noch

<sup>1</sup> Franke und Sigmund, Monatsh. Chem. 46, S. 61, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, S. 61.

<sup>2</sup> Berthelot und Gaudéechon, Compt. rend. 152, 378; Franke und Pollitzer, Monatsh. Chem. 34, S. 797 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 122, S. 183.

<sup>3</sup> Hinterberger, Dissertation II. chem. Universitätslaborat., Wien, 1923.

<sup>4</sup> Compt. rend. 151; 478, 156; 68, 233.

<sup>5</sup> Monatsh. Chem. 34; S. 797 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb), 122, S. 183.

mehr beiden gemeinsam in einem Aldehydmolekül eine festigende Wirkung auf den Verband der Carbonylgruppe mit dem Kohlenwasserstoffrest etwa mittels Partialvalenzbildung zukommt. Dies gilt auch für eine Phenylgruppe, die sich zur Aldehydgruppe in  $\beta$ - oder  $\gamma$ -Stellung befindet. Durch Absättigung der Doppelbindung, bzw. Hydrierung des Phenylrestes schien dieser festere Verband aufgehoben zu werden.

Durch an anderer Stelle beschriebene Versuche<sup>6</sup>, fettaromatische Aldehyde in Form ihrer Azetale im Benzolkern katalytisch zu hydrieren, wurden mir der Hexahydro-Phenylazetaldehyd und der Hexahydro- $\beta$ -Phenylpropionaldehyd (Hexahydro-Hydrozimtaldehyd) leicht zugänglich. Ich war somit in der Lage, durch das Verhalten dieser Aldehyde bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht die oben ausgeführte Anschauung weiter zu überprüfen und verdanke es Herrn Universitätsprofessor Dr. A. Franke, daß er mir die Fortführung der von ihm begonnenen Untersuchung in dieser Hinsicht überließ und diese Arbeit förderte.

Für die Einwirkung der ultravioletten Strahlen wurde, wie im experimentellen Teile näher beschrieben ist, dieselbe Versuchsanordnung gewählt, die sich schon bei der früheren Untersuchung bewährt hatte. Der aus seinem Methylazetal gewonnene Hexahydro-Phenylazetaldehyd vom K. P. 179—181<sup>5</sup>° spaltet unter diesen Bedingungen reichlich und regelmäßig Gas ab, das 88% Kohlenoxyd enthält. Aus der bestrahlten Flüssigkeit konnte durch Destillation Hexahydrotoluol isoliert und durch die Elementaranalyse identifiziert werden. Der Hexahydro- $\beta$ -Phenylpropionaldehyd, den ich aus seinem Diäthylazetal darstellte, spaltet bei der Belichtung gleichfalls Kohlenoxyd ab, jedoch nicht so rasch und reichlich als sein um eine CH<sub>2</sub>-Gruppe niederes Homologes. In diesem Falle ist es nicht gelungen, den nach Abspaltung von Kohlenoxyd verbleibenden Kohlenwasserstoff, das Hexahydroäthylbenzol, in reinem Zustande aus der belichteten Flüssigkeit zu isolieren. Diese bestand zur Hauptmenge aus scheinbar höheren Polymerisationsprodukten des Aldehydes, die weder destilliert noch kristallisiert werden konnten. Der Hexahydro- $\beta$ -Phenylpropionaldehyd zeigt auch in reinem Zustande und ohne besondere chemische Einwirkung große Neigung, in sein schön kristallisierendes Trimeres vom F. P. 100° überzugehen, das sich auch aus den Destillationsrückständen des Aldehydes gewinnen läßt. Es wurde durch Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung identifiziert. Durch die leichte Polymerisierbarkeit des Aldehydes dürfte sich auch erklären, daß bei der Belichtung eine verhältnismäßig geringe Gasmenge abgespalten wurde.

Das Ergebnis dieser beiden Versuche mag als weiterer Beweis dafür angesehen werden, daß die Unfähigkeit eines Al-

<sup>6</sup> Sigmund, Monatsh. Chem. 49; S. 271 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, S. 271.

dehydes, bei der Einwirkung ultravioletter Strahlen Kohlenoxyd abzuspalten, zunächst einen Schluß auf die Anwesenheit einer Phenylgruppe oder einer Kohlenstoffdoppelbindung im Moleköl zuläßt, nach deren Hydrierung die Kohlenoxydabspaltung nicht mehr gehindert wird.

Die Leichtigkeit und Regelmäßigkeit, mit der gesättigte aliphatische Aldehyde auch mit längerer Kohlenstoffkette bei der Bestrahlung mit ultraviolettem Licht Kohlenoxyd abspalten, mag der weitere Versuch mit *n*-Dodezylaldehyd (Laurinaldehyd) zeigen. Dieser Aldehyd wurde durch katalytische Dehydrierung von *n*-Dodezylalkohol dargestellt und durch sein Semikarbazon vom Schmelzpunkt 101—102° identifiziert. Bei seiner Belichtung waren aus 3.13 g in 8 Stunden 180 cm<sup>3</sup> Gas abgespalten, welches 80% CO enthielt. Aus dem Bestrahlungsrückstand konnte eine Fraktion vom K. P. 190—200° abgetrennt werden, welche sich nach weiterer Reinigung auf Grund der Elementaranalyse und Molekulargewichtsbestimmung als Undekan C<sub>11</sub>H<sub>24</sub> erwies.

### Experimenteller Teil.

Bei den nachstehend beschriebenen Versuchen wurde als Lichtquelle eine Quarz-Quecksilberlampe (Häreus, 220 Volt) verwendet. Der zu bestrahlende Aldehyd befand sich in einer 5 cm<sup>3</sup> fassenden Eprouvette aus glashellem Quarz, welche luftdicht mit der in der ersten Mitteilung beschriebenen Apparatur zum Auffangen des Gases verbunden war<sup>7</sup>.

#### Belichtung von Hexahydro-Phenylazetaldehyd.

Dieser Aldehyd wurde, wie an anderer Stelle berichtet<sup>8</sup>, aus dem Hexahydro-Phenylazetaldehyd-Dimethylazetal durch Verseifen mit verdünnter Schwefelsäure gewonnen und in analysenreinem Zustand zur Bestrahlung verwendet. 1.75 g Aldehyd wurden zunächst eine Stunde lang mit einer Quarz-Quecksilberlampe von 110 Volt Spannung (Häreus) belichtet, wobei keine Gasentwicklung auftrat. Als hierauf die obgenannte Lampe von 220 Volt Spannung und größerer Lichtstärke zur Anwendung kam, war bald eine lebhafte, regelmäßige Entwicklung von Gasblasen zu beobachten. Die Entfernung der Quarzeprouvette von der Lampe betrug 2 cm, ihre Temperatur überstieg nicht 80°. Nach 6 Stunden hatten sich zirka 175 cm<sup>3</sup> Gas angesammelt, die Gasentwicklung war zum Schlusse sehr träge.

<sup>7</sup> Franke und Sigmund, Monatsh. Chem. 46, S. 271, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 134, S. 61.

<sup>8</sup> Sigmund, Monatsh. Chem. 49, S. 271, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 137, S. 271.

## Gasanalyse:

Verwendetes Gasvolumen . . . . .	100 cm <sup>3</sup>
Absorbiert in der KOH-Pipette . . . . .	0·0 cm <sup>3</sup>
"    "    "    Br-Pipette . . . . .	0·8 cm <sup>3</sup> = 0·8%
"    "    "    Pyrogallopipette . . . . .	0·6 cm <sup>3</sup> = 0·6% 0
"    "    "    Cu <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> -Pipette . . . . .	88·4 cm <sup>3</sup> = 88·4% CO
	Summe 89·8 cm <sup>3</sup> = 89·8%

Der Gasrest (10·2%) wurde nicht näher untersucht.

Bei der sorgfältigen Destillation der im Quarzröhren verbliebenen, gelblich gefärbten Substanz (1·35 g) erhielt ich zunächst 2 Fraktionen:

I. 98—110° (zirka 0·4 g); rasches Steigen des Hg-Fadens bis 180°.

II. 180—190°.

Im Kolben verblieb ein gelber, dickflüssiger Rückstand.

Die erste Fraktion wurde über Natrium getrocknet und von ausgeschiedenen harzigen Flocken und dem Natrium abdestilliert. Sie destillierte jetzt als leichtbewegliche Flüssigkeit von 100—110° über (0·2 g).

0·1031 g Substanz gaben 0·3220 g CO<sub>2</sub> entsprechend 85·18% C.

0·1031 g   "   " 0·1277 g H<sub>2</sub>O   "   13·86% H.

Ber. für C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>3</sub> (C<sub>7</sub>H<sub>14</sub>): C 85·62%, H 14·38%.

Der Siedepunkt und die Analyse dieser Fraktion sprechen dafür, daß durch CO-Abspaltung aus dem Hexahydrophenylazetaldehyd neben scheinbar polymerisierten Produkten Hexahydrotoluol (Methylzyklohexan) gebildet wurde.

### Hexahydro- $\beta$ -Phenylpropionaldehyd (C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>·CH<sub>2</sub>·CH<sub>2</sub>·CHO).

Diesen Aldehyd, der bereits von Skita<sup>9</sup> durch Oxydation des Hexahydro- $\beta$ -Phenylpropylalkohols dargestellt wurde, gewann ich aus seinem Diäthylazetal durch Kochen mit verdünnter Schwefelsäure. Über die Darstellung dieses Azetales durch katalytische Hydrierung des Benzolkernes im Hydrozimtaldehyddiäthylazetal wird gesondert berichtet werden. Der Hexahydro-Phenylpropionaldehyd ist eine leichtbewegliche farblose Flüssigkeit von intensivem Aldehydgeruch. Er siedet unter Atmosphärendruck unzersetzt bei 205°, im Vakuum bei 15 mm von 93—95°.

Semicarbazone: 0·45 g Aldehyd wurden mit 0·4 g Semicarbazidchlorhydrat und 0·3 g Natriumazetat in wässrig alkoholischer Lösung versetzt und geschüttelt. Der bald ausgeschiedene kristallinische Niederschlag wurde nach Stehen über Nacht abfiltriert, mit verdünntem Alkohol gewaschen und aus diesem Lösungsmittel umkristallisiert. Der Schmelzpunkt der getrockneten reinweißen Kristalle lag bei 127° (unkorr.). Das

<sup>9</sup> Ber. D. ch. G. 48, 2, 1693.

Semicarbazone war in diesem Zustande jedoch noch nicht analysenrein. Nach wiederholtem Umkristallisieren aus verdünntem Alkohol schmolzen die sorgfältig getrockneten Kristalle bei  $133^{\circ}$ , nachdem sie bei  $132^{\circ}$  weich wurden<sup>10</sup>.

1.730 mg Substanz gaben  $0.312 \text{ cm}^3$  N-Gas ( $b = 760 \text{ mm}$ ,  $t = 14^{\circ}$ ).

2.254 mg " "  $0.406 \text{ cm}^3$  N-Gas ( $b = 763 \text{ mm}$ ,  $t = 17^{\circ}$ ).

Gef.: 21.45, 21.29 % N.

Ber. für  $\text{C}_{10}\text{H}_{19}\text{ON}_3$ : 21.31 % N.

### Trimolekularer Hexahydro- $\beta$ -Phenylpropionaldehyd ( $\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO}$ )<sub>3</sub>.

Der Hexahydro- $\beta$ -Phenylpropionaldehyd hat große Neigung sich zu polymerisieren. So konnte ich zweimal beobachten, daß frischdestillierter Aldehyd nach Stehen über Nacht in Kohlensäureatmosphäre vollständig zu weißen Kristallen erstarrt war. Bei jeder Destillation des Aldehydes hinterblieb beinahe die Hälfte als unter Zersetzung hochsiedender Rückstand, der gleichfalls nach kurzer Zeit kristallinisch erstarrte. Die Kristalle sind in kaltem, 97%igem Alkohol beinahe unlöslich, in 50%igem Alkohol werden sie ölig, nach Zugabe von 97%igem Alkohol wieder kristallinisch. Aus diesem Lösungsmittel kristallisieren sie in Büscheln von feinsten Kristallnadeln von heiß auf kalt leicht aus. Der Schmelzpunkt des auf diese Weise aus reinem Aldehyd sowie aus dem Destillationsrückstand gewonnenen Körpers liegt übereinstimmend bei  $100^{\circ}$  (unkorr.).

3.179 mg Substanz gaben  $8.955 \text{ mg CO}_2$  entsprechend 76.83 % C.

3.179 mg " "  $3.188 \text{ mg H}_2\text{O}$  " 11.23 % H.

4.412 mg " "  $12.456 \text{ mg CO}_2$  " 77.00 % C.

4.412 mg " "  $4.507 \text{ mg H}_2\text{O}$  " 11.43 % H.

Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO})_3$ : 77.07 % C; 11.51 % H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Beckmann: 0.1057 g Substanz in 11.40 g Benzol gelöst, gaben eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.111°.

Gef.:  $M = 426$ . Ber. für  $(\text{C}_6\text{H}_{11} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CHO})_3$ :  $M = 420.4$ .

### Belichtung des Hexahydro- $\beta$ -Phenylpropionaldehydes.

1 g frischdestillierter Aldehyd wurde in der früher beschriebenen Versuchsanordnung mit ultraviolettem Licht bestrahlt. Es war langsame, regelmäßige Gasentwicklung zu beobachten. Nach 10 Stunden, als sich  $40 \text{ cm}^3$  Gas angesammelt hatten, kam die Reaktion zum Stillstand. Bei der Analyse des abgespaltenen Gases ( $38.4 \text{ cm}^3$ ) wurde durch Kalilauge und Brom-

<sup>10</sup> Skita gibt den Schmelzpunkt des aus Alkohol-Petroläther umkristallisierten Semicarbazons bei  $128^{\circ}$  (korrig.) an. Ber. D. ch. G. 48, 2, 1693.

wasser nichts absorbiert, in der Pyrogallolpipette wurden  $1.4 \text{ cm}^3$  aufgenommen. Von der ammoniakalischen Kupferchlorürlösung wurde das Gas rasch absorbiert, wodurch es als Kohlenoxyd gekennzeichnet war.

Bei der Destillation des im Quarzröhren verbliebenen braunen, dickflüssigen Rückstandes gingen unter ständigem Steigen der Temperatur nur wenige Tropfen unter  $200^\circ$  über. Von  $200-210^\circ$  destillierte ein kleiner Anteil, dann war unter ständigem Steigen des Quecksilberfadens bis über  $260^\circ$  teilweise Zersetzung der Substanz zu beobachten, weshalb die Destillation unterbrochen wurde. Der im Kölbchen als Hauptmenge verbliebene harzige, braune Rückstand dürfte aus höheren Polymerisationsprodukten des Aldehydes bestehen, die weder im Vakuum destilliert werden konnten, noch auch allein oder nach Zugabe von starkem Alkohol kristallisierten.

Durch die leichte Polymerisationsfähigkeit des Hexahydro- $\beta$ -Phenylpropionaldehydes dürfte auch die verhältnismäßig geringe Gasmenge zu erklären sein und die Unmöglichkeit, den daher in sehr geringer Menge entstandenen Kohlenwasserstoff zu isolieren.

### Belichtung von *n*-Dodezylaldehyd (Laurinaldehyd).

(Gemeinsam mit O. Kohlberg.)

Der Laurinaldehyd wurde durch katalytische Dehydrierung von *n*-Dodezylalkohol bei Gegenwart von Messingspänen und  $520^\circ$  mit einer Ausbeute von 50% d. Th. gewonnen<sup>11</sup>. Der Aldehyd von Siedepunkt  $227-235^\circ$  wurde durch sein Semicarbazone (Schmelzpunkt  $101-102^\circ$ ) identifiziert<sup>12</sup>. Zur Bestrahlung des Aldehydes wurden  $3.13 \text{ g}$  wie oben beschrieben dem ultravioletten Licht ausgesetzt. Schon nach kurzer Zeit begann eine regelmäßige Gasentwicklung, nach 8 Stunden waren  $180 \text{ cm}^3$  Gas abgespalten.

#### Gasanalyse:

Verwendetes Gasvolumen . . . . .	100 $\text{cm}^3$
Absorbiert in der KOH-Pipette . . . . .	$0.6 \text{ cm}^3 = 0.6\% \text{ CO}_2$
" " " Br-Pipette . . . . .	$0.6 \text{ cm}^3 = 0.6\% \text{ ung. Verb.}$
" " " Pyrogallolpipette . . . . .	$0.0 \text{ cm}^3$
" " " $\text{Cu}_2\text{Cl}_2$ -Pipette . . . . .	$80.0 \text{ cm}^3 = 80.0\% \text{ CO}$
	Summe $81.2 \text{ cm}^3 = 81.2\%$

Der Gasrest (18.8%) wurde nicht weiter untersucht.

Der Bestrahlungsrückstand wurde sorgfältig destilliert.

1. Fraktion:  $190-200^\circ$  (Hauptmenge).

<sup>11</sup> Dissertation O. Kohlberg, Universität Wien, 1928.

<sup>12</sup> Schimmel & Comp., C. 1904, I, 1264, Fp. 101.5-102.5°.

2. Fraktion: Rasches Steigen der Temperatur über den Siedepunkt des Laurinaldehydes bis 230°. Es gingen nur einige Tropfen über.

Um eine Zersetzung des Produktes zu vermeiden, wurde die Destillation unterbrochen; der Rückstand im Kolben war nach dem Abkühlen erstarrt.

Die erste Fraktion wurde über metallischem Natrium einige Tage stehen gelassen, wobei sie teilweise verharzte, und schließlich vom Natrium abdestilliert.

0·2621 g Substanz gaben 0·8115 g CO<sub>2</sub>, entsprechend 84·44% C.  
0·2621 g " " 0·3543 g H<sub>2</sub>O " 15·13% H.

Ber. für Undekan C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>: 84·51% C.  
15·49% H.

Molekulargewichtsbestimmung nach Bleier und Kohn.

(Konstante für Anilin: 1060)

0·0273 g Substanz gaben eine Druckerhöhung von 176 mm Paraffinöl.

Gef.: M = 164. Ber. für C<sub>11</sub>H<sub>24</sub>: M = 156·2.

Die erste Fraktion vom Siedepunkt 190—200° scheint somit als Undekan identifiziert, dessen Siedepunkt von Krafft mit 194·5° angegeben wird<sup>13</sup>.

Der im Kolben verbliebene erstarrte Rückstand war in heißem, absolutem Alkohol nur schwer löslich. Mit Rücksicht auf seinen scheinbar hohen Siedepunkt konnte er ein polymerer Aldehyd oder etwa bei der Bestrahlung entstandene Säure sein. Die alkoholische Lösung wurde zunächst mit Kalilauge (Phenolphthalein) titriert, wobei schon nach dem ersten Tropfen Rotfärbung eintrat. Die Lösung wurde nun zum Teil eingedampft, die nach dem Erkalten abgeschiedenen Kristalle abfiltriert und nochmals aus absolutem Alkohol umkristallisiert, wobei eine Kristallfraktion frei von bisher anhaftendem Öl erhalten wurde. Über Phosphorpentoxyd getrocknet, schmolzen die Kristalle bei 43°. Dieser Schmelzpunkt wird von Krafft für den Laurinaldehyd angegeben<sup>14</sup>. Es muß vermutet werden, daß ein etwa während der Bestrahlung entstandenes, hochsiedendes Polymeres des Aldehydes bei dem Versuch, es zu destillieren, wieder zerlegt wurde.

<sup>13</sup> Ber. D. ch. G. 15, 1697.

<sup>14</sup> Ber. D. ch. G. 13, 1414.

# Thermodynamischer Zusammenhang zwischen Laugen- und Sodaverseifung der Ester

Von

Alois Musil

(Nach Versuchen mit Edi Mazzoli und Heinrich Manzano)

Aus dem Chemischen Institut der Universität in Graz

(Vorgelegt in der Sitzung vom 10. Mai 1929)

## Einleitung.

Über den Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit liegt ein umfangreiches experimentelles und theoretisches Material vor. Von grundsätzlichen Betrachtungen über die Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit ausgehend, hat seinerzeit A. Skrabal<sup>1</sup> eine rein thermodynamische Forderung, fürs erste nur gültig für die chemische Statistik, erweitert und auf die chemische Kinetik übertragen.

Dadurch wird nun unter anderem auch ein thermodynamischer Zusammenhang der Laugenverseifung z. B. eines Esters mit irgendeiner Pufferverseifung (z. B. Karbonat-, Phosphat-, Sulfitverseifung) hergestellt.

In vorliegender Arbeit wird für den Fall der Laugen- und Sodaverseifung dieser thermodynamische Zusammenhang, unseres Wissens zum erstenmal, experimentell verifiziert. Im Anschluß daran wird die Möglichkeit aufgezeigt, für Puffer Hydrolysen- und Dissoziationswärmen und deren Temperaturabhängigkeit aus Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen.

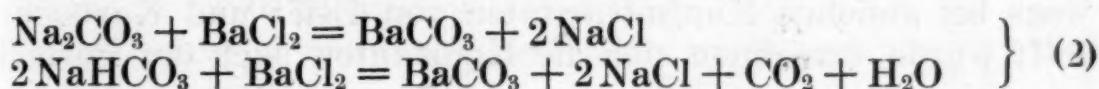
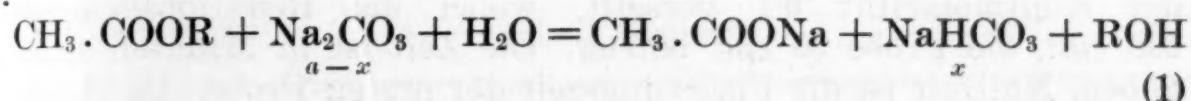
## I. Experimenteller Teil.

Da das Studium der Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit präzise Messungen voraussetzt, kam es fürs erste darauf an, die für unseren Fall der Sodaverseifung usuelle Feststellung des Reaktionsfortschrittes durch Titration einzelner Proben des Reaktionsgemisches mit 0.1 n. HCl durch eine genauere Methode zu ersetzen. Die direkte Titration hat nämlich eine Anzahl in ihrer Natur begründeter Fehlerquellen<sup>2</sup>, wie sie in dem Entweichen von  $\text{CO}_2$  an der Einflußstelle der Maßflüssigkeit

<sup>1</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 1157; 37, 1916, S. 495, und Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 224.

<sup>2</sup> Vgl. A. Skrabal und E. Singer, Monatsh. Chem. 40, 1919, S. 365.

(fehlerhafter Mehrverbrauch), in der zur Hydratisierung des  $\text{CO}_2$  nötigen merklichen Zeit (Mehrverbrauch) und schließlich darin zutage treten, daß die variable Karbonatkonzentration in dem nicht fixierten Reaktionsgemisch gemessen wird (Minderverbrauch). Wir arbeiteten daher auf momentane Fixierung hin und fanden in Bariumchlorid das geeignete Mittel<sup>3</sup>. Nach dieser Methode werden die einzelnen Proben in einem Guß in vorgelegte, überschüssige Bariumchloridlösung gebracht, zur Vertreibung von  $\text{CO}_2$  aufgekocht, der  $\text{BaCO}_3$ -Niederschlag durch Dekantieren gewaschen, das Filter zum Hauptniederschlag zurückgebracht, in überschüssiger, abgemessener 0,1 n. HCl gelöst, zur Vertreibung von  $\text{CO}_2$  mit bedecktem Uhrglas bis zur Dampfblasenbildung aufgekocht und nach dem Erkalten wird der Säureüberschuß mit 0,1 n. Barytlauge und mit Phenolphthalein als Indikator zurücktitriert. Ein Blick auf die Stöchiometrie folgender Gleichungen



lehrt, daß wir einen laufenden  $\text{BaCO}_3$ -Titer haben, da nach (2) einem Mol  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ein Mol  $\text{BaCO}_3$  und einem Mol  $\text{NaHCO}_3$  ein halbes Mol  $\text{BaCO}_3$  entspricht, und daß dieser laufende Titer  $T$  die Titration des jeweilig vorhandenen Karbonats und Bikarbonats zu Kohlensäure bei momentaner Fixierung widerspiegelt, d. h. nach (1) ist

$$T = 2(a - x) + x = 2a - x \text{ oder } a - x = T - a \quad (3)$$

Die für uns in Frage kommende Titration des Karbonats zu Bikarbonat resultiert also, wenn man nach (3) von dem  $\text{BaCO}_3$ -Titer  $T$  die Kopfmolarität des Karbonats, nämlich  $a$ , in Abzug bringt.

Eine weitere Verbesserung der Meßmethode bestand in der Berücksichtigung der Esterflüchtigkeit und der Kohlensäureabgabe. Diese Fehler machen sich während der längeren Zeit des Reaktionsverlaufes im Reaktionsgefäß geltend. Eine  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung ist bekanntlich unbeständig, indem sie unter  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ -Bildung so lange  $\text{CO}_2$  abgibt, bis ihre Kohlensäurespannung entsprechend dem Partialdruck der Kohlensäure in der Atmosphäre abgeklungen ist. Das Reaktionsgefäß muß daher gut verschlossen sein. Bei der usualen Probeentnahme durch Herauspipettieren, also mit Lüftung des Stopfens und daher jedesmaliger Störung des Spannungsgleichgewichtes, werden obige Fehlerquellen vernachlässigt. Berücksichtigt wurden sie von uns dadurch, daß das

<sup>3</sup> Vgl. hiezu A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 95 und 47, 1926, S. 39.

Reaktionsgefäß mit einem doppelt durchbohrten Gummistopfen mit Heberrohr und Diffusionskapillare während des ganzen Reaktionsverlaufes gut verschlossen blieb und die Proben enthebert wurden. Auf die Details dieser Meßmethode soll gelegentlich einer späteren Arbeit näher eingegangen werden.

Nach dieser Methode wurden einige Ester, meist „Kahlbaum-Präparate“, mit Soda bei 40°, 30°, 20°, 10° und 0·2° verseift. Die Temperatur 0·2° war bequemer als der genaue Eispunkt. Das Thermostatthermometer war ein in Zentigrade eingeteiltes Normalthermometer. Die Ester wurden nach den usualen Methoden einer Reinheitsprüfung unterzogen und vor jeder Verseifung einer zweimaligen gebrochenen Destillation unterworfen. Wegen der geringen Esterlöslichkeit wurden die meisten Messungen bei der Kopfmolarität 0·01 ausgeführt. Das Reaktionsgemisch war dann 2000 cm³, die Probe 200 cm³. Äthylazetat wurde bei der Kopfmolarität 0·1 verseift, wobei das Reaktionsgemisch 500 cm³, die Probe 50 cm³ betrug. Die Zeit ist in Minuten angegeben, Nullzeit ist die Fixierungszeit der ersten Probe. Da durchwegs bei gleichen Kopfmolaritäten von Ester und Karbonat verseift wurde, errechnen sich die Konstanten nach der Formel:

$$k = \frac{1}{t_2 - t_1} \left[ a \left( \frac{1}{a - x_2} - \frac{1}{a - x_1} \right) - \ln \frac{a - x_1}{a - x_2} \right] \quad (4)$$

Im folgenden sind die Versuchsdaten wiedergegeben. Die letzte Ziffer hat Korrektionsbedeutung.

### Äthylazetat.

#### Nach Versuchen mit Edi Mazzoli.

Tabelle 1. (Bei 0·2°.)

0·0979 Äthylazetat + 0·0979 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm³ 0·1 n. HCl	HCl <sup>4</sup>	<i>a</i> — <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	94·76	0·18952	0·09162	—
54	93·97	0·18794	0·09004	0·0243 <sub>3</sub>
294	91·74	0·18348	0·08558	0·0244 <sub>4</sub>
445	90·74	0·18148	0·08358	0·0249 <sub>0</sub>
828	88·74	0·17748	0·07958	0·0256 <sub>4</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>. *k* = 0·0248<sub>3</sub>.

<sup>4</sup> In dieser Rubrik bedeutet HCl: HCl in Molen pro Liter des Reaktionsgemisches.

Tabelle 2. (Bei 10°.)

0·09971 <sub>5</sub> Äthylazetat + 0·09971 <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	96·62	0·19324	0·09352 <sub>5</sub>	—
14	95·87	0·19174	0·09202 <sub>5</sub>	0·0865 <sub>1</sub>
45	94·53	0·18906	0·08934 <sub>5</sub>	0·0951 <sub>9</sub>
105	92·84	0·18568	0·08596 <sub>5</sub>	0·0884 <sub>8</sub>
256	90·18	0·18036	0·08064 <sub>5</sub>	0·0836 <sub>9</sub>
436	87·52	0·17504	0·07532 <sub>5</sub>	0·106 <sub>1</sub>
724	84·60	0·16920	0·06948 <sub>5</sub>	0·106 <sub>0</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>. *k* = 0·0943<sub>3</sub>.

Tabelle 3. (Bei 20°.)

0·09796 Äthylazetat + 0·09796 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	94·57	0·18914	0·09118	—
5	93·69	0·18738	0·08942	0·331 <sub>2</sub>
28	90·94	0·18188	0·08392	0·360 <sub>7</sub>
70	88·11	0·17622	0·07826	0·348 <sub>0</sub>
145	84·99	0·16998	0·07202	0·338 <sub>3</sub>
260	81·73	0·16346	0·06550	0·352 <sub>1</sub>
470	77·93	0·15586	0·05790	0·347 <sub>5</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>. *k* = 0·346<sub>3</sub>.

Tabelle 4. (Bei 30°.)

0·09821 Äthylazetat + 0·09821 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	92·60	0·18520	0·08699	—
5	91·06	0·18212	0·08391	1·07 <sub>9</sub>
28	86·67	0·17334	0·07513	1·14 <sub>1</sub>
67	82·44	0·16488	0·06667	1·19 <sub>0</sub>
140	77·85	0·15570	0·05749	1·19 <sub>3</sub>
245	73·77	0·14754	0·04933	1·23 <sub>4</sub>
435	69·22	0·13844	0·04023	1·29 <sub>7</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>. *k* = 1·18<sub>9</sub>.

Bei einer Ausgangsmolarität 0·01 ergibt dieselbe Verseifung, wie der Vergleich der 4. mit der 5. Tabelle lehrt, einen größeren Wert der Geschwindigkeitskonstanten. Die Ursache und das Aus-

wirken dieses Ansteigens der Geschwindigkeitskoeffizienten mit zunehmender Verdünnung soll im späteren behandelt werden.

Tabelle 5. (Bei 30°.)

0·00992 Äthylazetat + 0·00992 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 <sup>3</sup> · <i>k</i>
0	37·60	0·018800	0·008880	—
5	36·94	0·018470	0·008550	1·04 <sub>9</sub>
28	34·90	0·017450	0·007530	1·31 <sub>0</sub>
78	32·78	0·016390	0·006470	1·28 <sub>2</sub>
178	30·65	0·015325	0·005405	1·22 <sub>3</sub>
293	29·17	0·014585	0·004665	1·25 <sub>1</sub>
554	26·97	0·013485	0·003565	1·48 <sub>4</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup> · *k* = 1·26<sub>6</sub>.

Wegen der geringen Esterlöslichkeit wurden die folgenden Verseifungen durchwegs bei der Kopfmolarität 0·01 (2000 cm<sup>3</sup> Reaktionsgemisch, 200 cm<sup>3</sup> Probe) ausgeführt.

### *i* - Amylazetat.

#### Nach Versuchen mit Edi Mazzoli.

Tabelle 6. (Bei 10°.)

0·009744 <i>i</i> -Amylazetat + 0·009744 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 <sup>3</sup> · <i>k</i>
0	37·43	0·018715	0·008971	—
75	37·09	0·018545	0·008801	0·0247 <sub>2</sub>
235	36·40	0·018200	0·008456	0·0323 <sub>6</sub>
395	35·91	0·017955	0·008211	0·0311 <sub>5</sub>
700	35·24	0·017620	0·007876	0·0290 <sub>8</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup> · *k* = 0·0293<sub>3</sub>.

Tabelle 7. (Bei 20°.)

0·00972 <i>i</i> -Amylazetat + 0·00972 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> — <i>x</i>	10 <sup>3</sup> · <i>k</i>
0	37·60	0·018800	0·009080	—
5	37·44	0·018720	0·009000	0·136 <sub>0</sub>
28	37·09	0·018545	0·008825	0·077 <sub>0</sub>
93	36·08	0·018040	0·008320	0·122 <sub>0</sub>
151	35·38	0·017690	0·007970	0·143 <sub>4</sub>
316	34·06	0·017030	0·007310	0·143 <sub>5</sub>
678	32·50	0·016250	0·006530	0·127 <sub>0</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup> · *k* = 0·124<sub>8</sub>.

Tabelle 8. (Bei 30°.)

0·009777 *i*-Amylazetat + 0·009777 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	37·90	0·018950	0·009173	—
5	37·41	0·018705	0·008928	0·436 <sub>9</sub>
28	36·12	0·018060	0·008283	0·447 <sub>2</sub>
70	34·88	0·017440	0·007663	0·421 <sub>6</sub>
160	33·17	0·016585	0·006808	0·465 <sub>9</sub>
260	32·03	0·016015	0·006238	0·438 <sub>0</sub>
457	30·42	0·015210	0·005433	0·477 <sub>5</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>. *k* = 0·447<sub>9</sub>.

Tabelle 9. (Bei 40°.)

0·009953 *i*-Amylazetat + 0·009953 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	36·40	0·018200	0·008247	—
5	35·96	0·017980	0·008027	1·20 <sub>5</sub>
28	34·20	0·017100	0·007147	1·59 <sub>0</sub>
70	32·25	0·016125	0·006172	1·74 <sub>5</sub>
145	30·75	0·015375	0·005422	1·24 <sub>7</sub>
223	29·47	0·014735	0·004782	1·54 <sub>0</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>. *k* = 1·46<sub>5</sub>.

## n. Butylazetat.

Nach Versuchen mit Heinrich Manzano.

Tabelle 10. (Bei 0·2°.)

0·009901 n. Butylazetat + 0·009901 Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>

<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	37·66	0·018830	0·008929	—
36	37·53	0·018765	0·008864	0·0229 <sub>6</sub>
147	37·23	0·018615	0·008714	0·0195 <sub>1</sub>
325	36·84	0·018420	0·008519	0·0189 <sub>2</sub>
625	36·31	0·018155	0·008254	0·0190 <sub>7</sub>
1058	35·75	0·017875	0·007974	0·0175 <sub>6</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>. *k* = 0·0196<sub>0</sub>.

Tabelle 11. (Bei 10°.)

0·0101 n. Butylazetat + 0·0101 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	38·14	0·019070	0·008970	—
20	37·95	0·018975	0·008875	0·0720 <sub>5</sub>
82	37·36	0·018680	0·008580	0·0860 <sub>8</sub>
202	36·57	0·018285	0·008185	0·0805 <sub>7</sub>
458	35·33	0·017665	0·007565	0·0921 <sub>4</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>.*k* = 0·0827<sub>1</sub>.

Tabelle 12. (Bei 20°.)

0·009792 n. Butylazetat + 0·009792 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	37·67	0·018835	0·009043	—
23	36·68	0·018340	0·008548	0·283 <sub>2</sub>
65	35·59	0·017795	0·008003	0·289 <sub>1</sub>
139	34·21	0·017105	0·007313	0·341 <sub>1</sub>
257	32·94	0·016470	0·006678	0·309 <sub>3</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>.*k* = 0·305<sub>7</sub>.

Tabelle 13. (Bei 30°.)

0·01007 <sub>8</sub> n. Butylazetat + 0·01007 <sub>8</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	37·71	0·018855	0·008777	—
5	37·20	0·018600	0·008522	0·975 <sub>7</sub>
28	35·77	0·017885	0·007807	0·897 <sub>8</sub>
70	33·98	0·016990	0·006912	1·08 <sub>1</sub>
145	31·84	0·015920	0·005842	1·31 <sub>8</sub>
260	30·29	0·015145	0·005067	1·05 <sub>7</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>.*k* = 1·06<sub>6</sub>.

## p. Propylazetat.

Nach Versuchen mit Heinrich Manzano.

Tabelle 14. (Bei 0°20.)

0·010 p. Propylazetat + 0·010 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	<i>cm<sup>3</sup></i> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> · <i>k</i>
0	38·84	0·019420	0·009420	—
25	38·70	0·019350	0·009350	0·0195 <sub>8</sub>
105	38·39	0·019195	0·009195	0·0162 <sub>9</sub>
225	38·02	0·019010	0·009010	0·0168 <sub>7</sub>
425	37·47	0·018735	0·008735	0·0196 <sub>3</sub>
675	36·95	0·018475	0·008475	0·0196 <sub>4</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup> · *k* = 0·0184.

Tabelle 15. (Bei 10°.)

0·01000 <sub>5</sub> p. Propylazetat + 0·01000 <sub>5</sub> Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	<i>cm<sup>3</sup></i> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> · <i>k</i>
0	37·10	0·018550	0·008545	—
45	36·75	0·018375	0·008370	0·0852 <sub>3</sub>
135	36·24	0·018120	0·008115	0·0733 <sub>6</sub>
255	35·62	0·017810	0·007805	0·0833 <sub>7</sub>
498	34·63	0·017315	0·007310	0·0875 <sub>5</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup> · *k* = 0·0823<sub>7</sub>.

Tabelle 16. (Bei 20°.)

0·009825 p. Propylazetat + 0·009825 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	<i>cm<sup>3</sup></i> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> · <i>k</i>
0	37·35	0·018675	0·008850	—
42	35·92	0·017960	0·008135	0·317 <sub>5</sub>
102	34·70	0·017350	0·007525	0·332 <sub>9</sub>
217	33·42	0·016710	0·006885	0·282 <sub>2</sub>
400	31·81	0·015905	0·006080	0·353 <sub>0</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup> · *k* = 0·321<sub>4</sub>.

Tabelle 17. (Bei 30°.)

0·009626 p. Propylazetat + 0·009626 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	37·46	0·018730	0·009104	—
23	34·98	0·017490	0·007864	0·882 <sub>3</sub>
65	32·90	0·016450	0·006824	1·06 <sub>4</sub>
155	31·01	0·015505	0·005879	0·863 <sub>5</sub>
278	28·80	0·014400	0·004774	1·38 <sub>8</sub>
458	27·05	0·013525	0·003899	1·38 <sub>9</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>.*k* = 1·11<sub>7</sub>.

Um den Einfluß der unter dem Sammelnamen „Elektrolytwirkung“ bekannten Erscheinung auf die Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit zu studieren, wurde p. Propylazetat unter jedesmaligem Zusatz von 0·1 molarem K<sub>3</sub>[Fe(CN)<sub>6</sub>] mit folgendem Ergebnis verseift.

Tabelle 18. (Bei 0·2°.)

0·009974 p. Propylazetat + 0·009974 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0·1 K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	38·40	0·019200	0·009226	—
36	38·27	0·019135	0·009161	0·0169 <sub>7</sub>
126	37·99	0·018995	0·009021	0·0165 <sub>7</sub>
336	37·41	0·018705	0·008731	0·0192 <sub>4</sub>
565	37·07	0·018535	0·008561	0·0132 <sub>2</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>.*k* = 0·0165.

Tabelle 19. (Bei 10°.)

0·01018 p. Propylazetat + 0·01018 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0·1 K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	40·14	0·02007	0·00989	—
5	39·96	0·01998	0·00980	0·0611 <sub>6</sub>
26	39·46	0·01973	0·00955	0·0639 <sub>5</sub>
66	38·88	0·01944	0·00926	0·0642 <sub>2</sub>
161	38·00	0·01900	0·00882	0·0647 <sub>7</sub>
309	37·14	0·01857	0·00839	0·0618 <sub>8</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>.*k* = 0·0632.

Tabelle 20. (Bei 20°.)

0·00992 p. Propylazetat + 0·00992 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0·1 K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	38·82	0·01941	0·00949	—
23	37·78	0·01889	0·00897	0·184 <sub>9</sub>
65	36·70	0·01835	0·00843	0·208 <sub>3</sub>
140	35·28	0·01764	0·00772	0·269 <sub>6</sub>
275	33·78	0·01689	0·00697	0·267 <sub>3</sub>
482	32·58	0·01629	0·00637	0·212 <sub>6</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>.*k* = 0·228<sub>6</sub>.

Tabelle 21. (Bei 30°.)

0·01014 p. Propylazetat + 0·01014 Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> + 0·1 K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]				
<i>t</i>	cm <sup>3</sup> 0·1 n. HCl	HCl	<i>a</i> - <i>x</i>	10 <sup>3</sup> . <i>k</i>
0	36·68	0·01834	0·00820	—
5	36·44	0·01822	0·00808	0·723 <sub>4</sub>
26	35·58	0·01779	0·00765	0·754 <sub>2</sub>
71	34·26	0·01713	0·00699	0·776 <sub>3</sub>
141	32·88	0·01644	0·00630	0·785 <sub>1</sub>

Mittelwert: 10<sup>3</sup>.*k* = 0·759<sub>8</sub>.

Ehe wir uns der numerischen Fruktifizierung unserer Experimentaldaten zuwenden, seien im folgenden die theoretischen Grundlagen des thermodynamischen Zusammenhangs zwischen Laugen- und Sodaverseifung der Ester gegeben.

## II. Theoretischer Teil.

Die theoretischen Grundlagen des thermodynamischen Zusammenhangs der Natron- mit der Sodaverseifung sollen nunmehr im Anschluß an die Darstellungs- und Bezeichnungsweise von A. Skrabal<sup>5</sup> entwickelt werden.

Unter der Annahme der dynamischen Natur des chemischen Gleichgewichtes folgt die bekannte thermodynamische Beziehung:

$$\frac{k'}{k} = K \quad (1)$$

wo *k'* und *k* die Geschwindigkeitskonstanten der beiden reziproken, zum Gleichgewicht führenden Reaktionen und *K* die Gleichgewichtskonstante bedeutet. Die Temperaturabhängigkeit von *K* und damit des Verhältnisses *k'* : *k* wird bekanntlich durch die Reaktionsisochore geregelt. A. Skrabal<sup>5</sup> erweitert nun diese thermodynamische Forderung, indem er zeigt, daß man immer

<sup>5</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatsh. Chem. 35, 1914, S. 1157; 37, 1916, S. 495, und Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 224.

einen oder mehrere der in der Zeitgleichung der Reaktion auftretenden Stoffe in eine Komplexform überführen kann und daß zwischen der ursprünglichen Reaktion (Konstante  $k$ ) und der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden (Konstante  $k'$ ) die Beziehung:

$$\frac{k'}{k} = K^n \quad (2)$$

gelten muß, wo  $K$  die Konstante des Komplexbildungsgleichgewichtes und  $n$  die Reaktionsordnung angibt. Bevor wir das der Gleichung (2) zugrunde liegende Prinzip auf unseren Spezialfall anwenden, sei zunächst ein ebenfalls von A. Skrabal eingeführter und für die Kinetik wichtiger Begriff, nämlich der der „Bruttoreaktion“ ins Auge gefaßt. Diesen Begriff der Bruttoreaktion können wir am präzisesten folgendermaßen fassen: „Eine Reaktion verläuft nach einer einzigen Bruttogleichung, wenn sich die Stöchiometrie des kinetischen Vorganges durch eine einzige Umsatzvariable beschreiben läßt.“

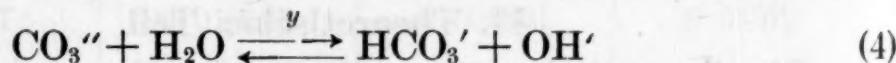
Ein Beispiel möge den Sinn dieser Definition illustrieren. Es geht z. B. die Esterverseifung durch Lauge nach der Bruttoreaktion



vor sich, wenn  $z$  die Umsatzvariable bedeutet. Ist  $E$  die Esterkonzentration, so lautet das Zeitgesetz der Laugenverseifung:

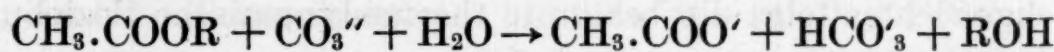
$$-\frac{dE}{dt} = k \cdot E [\text{OH}'] \quad (3)$$

Dieses Zeitgesetz ist zugleich das des geschwindigkeitsbestimmenden Vorganges der Sodaverseifung. Die Bruttovorgänge der Laugen- und Sodaverseifung sind nun nicht unabhängig voneinander, sondern durch die Kinetik und Energetik der Reaktion



miteinander verknüpft, wobei die Einstellung des Gleichgewichtes (4) erfahrungsgemäß mit überragender Geschwindigkeit geschieht und wobei  $y$  die Umsatzvariable der Reaktion (4) bedeutet.

Gemäß der Gleichung



nimmt  $\text{CO}_3''$  ab,  $\text{HCO}_3'$  zu. Wenden wir uns nunmehr der Verseifung mit Soda allein (eventuell der Verseifung mit Soda und Bikarbonat) zu und bezeichnen mit  $a$ ,  $b$ ,  $c$  die Anfangskonzentration von Ester, Karbonat, Bikarbonat, so ist das allgemein gültige Gesetz der Sodaverseifung das der Folgewirkung:



Zur Aufstellung des Zeitgesetzes führen folgende Überlegungen:

1. Aus (4) folgt wegen der Raschheit dieses Vorganges:

$$y = [\text{OH}'] = K \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} \quad (5)$$

2. Bezeichnen wir mit eckigen Klammern die effektive, mit runden die analytische Konzentration, so gelten die Beziehungen:

$$[\text{CO}_3''] = (\text{CO}_3'') - y \text{ und } [\text{HCO}_3'] = (\text{HCO}_3') + y \quad (6)$$

3. Aus (5) und (6) folgt dann:

$$y = [\text{OH}'] = K \frac{[\text{CO}_3']}{[\text{HCO}_3']} = K \frac{(\text{CO}_3'') - y}{(\text{HCO}_3') + y} = K \frac{(b - x) - y}{(c + x) + y} \quad (5')$$

und mithin folgt nach (3) das allgemeine Zeitgesetz der Soda-Verseifung in der Form:

$$-\frac{dE}{dt} = k E [\text{OH}'] = k (a - x) \cdot K \frac{(b - x) - y}{(c + x) + y} \quad (7)$$

wobei  $K = \frac{10^{-14}}{6 \cdot 10^{-11}}$  die Hydrolysenkonstante der Soda bedeutet.

Bezeichnen wir mit  $k'$  die Konstante der Soda-Verseifung, wobei  $k' = k \cdot K$  ist, so folgt aus (7) das alle Konzentrationsgebiete der Verseifung mit Soda und Bikarbonat beherrschende allgemeine Zeitgesetz der Form:

$$\frac{dx}{dt} = k' (a - x) \cdot \frac{b - x - y}{c + x + y}. \quad (7')$$

In jenen Konzentrationsgebieten nun, wo die „Pufferbedingung“ gilt, d. h. wo  $y \ll (\text{CO}_3'')$  und  $y \ll (\text{HCO}_3')$  gilt, ist  $(\text{OH}') = 0$ ,  $[\text{OH}'] = y$ , wir haben nur eine Umsatzvariable, nämlich  $x$  und Gleichung (5') degeneriert zu

$$y = [\text{OH}'] = K \frac{[\text{CO}_3'']}{[\text{HCO}_3']} = K \frac{(\text{CO}_3'')}{(\text{HCO}_3')} \quad (5'')$$

bzw. Gleichung (7') zu  $\frac{dx}{dt} = k' (a - x) \cdot \frac{b - x}{c + x} \quad (7'')$

In diesen Konzentrationsgebieten ist also die effektive OH'-Konzentration  $y$ , die analytische ist Null. Gemessen wird die analytische Konzentration des Karbonats. Diese Überlegungen mögen die frühere Definition der „Bruttoreaktion“ exemplifizieren, die Integration der allgemeinen Gleichung (7') sei einer späteren Arbeit vorbehalten.

Eine jede Bruttoreaktion hat demnach ihre eigene stöchiometrische Gleichung, ihr eigenes Zeitgesetz, eigene Geschwindigkeitskonstante. Zwischen den Geschwindigkeitskonstanten  $k'$  und  $k$  der Soda- und Laugenverseifung besteht nun gemäß (2) die Beziehung:

$$\frac{k'}{k} = K \quad (8)$$

weil in unserem Falle einer Reaktion erster Ordnung  $n = 1$  ist. Die Konstante des Komplexbildungsgleichgewichtes  $K$  ist in unserem Falle die Gleichgewichtskonstante der Reaktion (4), also die Hydrolysekonstante des Karbonats. Aus (8) folgt für die Geschwindigkeitskonstante der Sodaverseifung

$$k' = k \cdot K \quad (9)$$

d. h. in die **kinetische** Größe  $k'$  ist eine **statische**, nämlich  $K$ , eingeschlossen. Solche Größen bezeichnen wir nach A. Skrabal<sup>6</sup> als „**komplexe kinetisch**“. Vorliegende Arbeit beschäftigt sich nun mit der experimentellen Verifizierung der „**komplexe kinetischen Natur**“ der Geschwindigkeitskonstanten der Sodaverseifung, d. h. mit der experimentellen Überprüfung des Ansatzes (2) bzw. (9).

Jede Bruttoreaktion hat nun weiters ihren eigenen Temperaturquotienten und die Temperaturquotienten zweier voneinander abhängiger Bruttoreaktionen sind nach A. Skrabal<sup>7</sup> ebenso wie ihre Geschwindigkeitskoeffizienten formelmäßig verknüpfbar, u. zw. wie folgt:

Bezeichnen wir mit  $Q_{10} = \frac{k_{t+10}}{k_t} = \tau$  den Temperaturquotienten der Laugenverseifung und den der Sodaverseifung mit  $Q'_{10} = \frac{k'_{t+10}}{k'_t} = \tau'$ , so hat man zur Ermittlung des thermodynamischen Zusammenhangs von  $\tau$  und  $\tau'$  die Grundgleichung (2) bzw. (9) für zwei um  $10^\circ$  auseinander liegende Temperaturen anzusetzen:

$$\begin{aligned} k'_{t+10} &= k_{t+10} \cdot K_{t+10} \\ k'_t &= k_t \cdot K_t \end{aligned}$$

Durch Division folgt:

$$\tau' = \tau \cdot \frac{K_{t+10}}{K_t} \quad (10)$$

Aus der in der Differenzenform angeschriebenen Isochoren-Gleichung folgt für die Gleichgewichtskonstante  $K$ :

$$\ln \frac{K_{t+10}}{K_t} = \frac{10Q}{RT(T+10)} \quad (11)$$

wo  $Q$  die Wärmetönung des Vorganges (4) bedeutet. Aus (10) und (11) folgt der gesuchte thermodynamische Zusammenhang zwischen dem Temperaturquotienten der Natronverseifung mit dem der Sodaverseifung in der Form:

$$\ln \frac{\tau'}{\tau} = \frac{10Q}{RT(T+10)} \quad (12)$$

Für  $Q$  in Ostwaldschen Kalorien wird  $R = 0.01985$  und

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{218.8Q}{T(T+10)} \quad (12')$$

<sup>6</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 495.

<sup>7</sup> Vgl. A. Skrabal, Z. Elektrochem. 28, 1922, S. 224.

Diese notwendige Beziehung wird nun im späteren zahlenmäßig überprüft.

Dabei setzen wir voraus, daß sowohl  $\tau$  und  $\tau'$  als auch  $Q$  innerhalb eines Temperaturintervall von  $10^{\circ}$  von der Temperatur unabhängig ist. Diese Überprüfung kann daher nur eine ungenaue und rohe Darstellung der Verhältnisse sein, doch liegt dies an der experimentellen Ermittlung des Temperatureinflusses auf die Reaktionsgeschwindigkeit. Am exaktesten wird letzterer durch den Differentialquotienten  $\frac{d k}{dT}$  oder  $\frac{d \ln k}{dT}$  ausgedrückt. Es hat sich aber die Größe  $\frac{k_{t+10}}{k_t}$  als charakteristische Zahl für den Temperatureinfluß eingebürgert. Die Benutzung von  $\frac{k_t + 10}{k_t} = Q_{10}$  zieht aber eine Anwendung der Isochore in der Differenzform und damit eine approximative Darstellung nach sich. Gehen wir nunmehr zur exakten Differentialbehandlung über, will sagen, gehen wir mit A. Skrabal<sup>9</sup> zu dem für einen „Temperaturpunkt“ gültigen, dem „differentialen“ Temperaturquotient  $q_{10}$  über, so erfolgt dessen strenge Berechnung nach der Formel:

$$\ln q_{10} = 10 \frac{d \ln k}{dT} \quad (13)$$

Diese Formel setzt aber die Kenntnis der Temperaturfunktion der Geschwindigkeit voraus. Zu deren Ermittlung wendet man einfach auf den Ansatz (2) bzw. (9) die Isochore in der Differentialform an, so daß:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad \text{oder} \quad \frac{d \ln k'/k}{dT} = \frac{Q}{RT^2} \quad (14)$$

wo  $Q$  die Komplexbildungswärme bedeutet. Approximiert man nun mit genügender Genauigkeit  $Q$  durch eine quadratische Funktion der Temperatur:

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 + \dots \quad (15)$$

setzt (15) in (14) ein und integriert, so folgt:

$$\ln K = \ln \frac{k'}{k} = - \frac{Q_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} \ln T + \frac{\beta}{R} T + i \quad (16)$$

wo  $i$  eine Integrationskonstante bedeutet. Aus (16) folgt die gesuchte Temperaturfunktion der Geschwindigkeit in der Form:

$$\ln k' = - \frac{A'}{T} + B' \ln T + C' T + \varphi(T) + J' \quad (17)$$

$$\ln k = - \frac{A}{T} + B \ln T + C T + \varphi(T) + J \quad (18)$$

Die gemeinsame Funktion  $\varphi(T)$  ist thermodynamisch unbestimmt und sehr wahrscheinlich eine rein kineti-

<sup>9</sup> Vgl. A. Skrabal, Monatsh. Chem. 37, 1916, S. 495.

sche Größe. Sie kann eine Konstante oder etwa eine Temperaturfunktion der Form

$$\varphi(T) = -\frac{a}{T} + b \ln T + cT + i \quad (19)$$

sein, welche Funktion für beide durch den Ansatz (2) miteinander verknüpften Geschwindigkeitskoeffizienten gleich sein muß.  $\varphi(T)$  kann in den meisten Fällen gleich Null gesetzt werden. In jenen Fällen, in denen  $\varphi(T)$  sehr groß wäre, folgt aus (17), (18) und (19):

$$\ln k' = -\frac{(A' + a)}{T} + (B' + b) \ln T + (C' + c)T + (J' + i) \quad (17')$$

$$\ln k = -\frac{(A + a)}{T} + (B + b) \ln T + (C + c)T + (J + i) \quad (18')$$

Daraus erhellt nunmehr die Möglichkeit, die Wärmetönung des Komplexbildungsgleichgewichtes aus kinetischen Daten zu bestimmen. Der Vergleich von (17') und (18') mit (16) führt nämlich unmittelbar zu den Bedingungsgleichungen:

$$(A' - A)R = Q_0; (B' - B)R = \alpha; (C' - C)R = \beta; J' - J = i \quad (20)$$

D. h. auch in jenen Fällen, in denen  $\varphi(T)$  sehr groß wäre, fällt es in der Differenz fort. Bei Kenntnis von  $Q_0$ ,  $\alpha$  und  $\beta$  ist aber nach (15) die Komplexbildungswärme für die einzelnen Temperaturen berechenbar. Wenn Messungen bei vier Temperaturen vorliegen, kann man die Konstanten  $A, B, C, T$  und die entsprechenden gestrichelten Größen berechnen und deren Kenntnis ermöglicht dann unter Heranziehung von (13) die Bestimmung des differentialen Temperaturquotienten, u. zw.

$$q'_{10} = e^{10 \cdot \left( \frac{A'}{T^2} + \frac{B'}{T} + C' \right)} \quad \text{für die SodaVerseifung und}$$

$$q_{10} = e^{10 \cdot \left( \frac{A}{T^2} + \frac{B}{T} + C \right)} \quad \text{für die NatronVerseifung.}$$

Die numerische Durchführung des vorgezeichneten Rechenschemas unter Zugrundelegung der Temperaturfunktion

$$Q = Q_0 + \alpha T + \beta T^2 \quad (15)$$

führt indes in unserem Falle zu keinem Ergebnis. Es resultieren nämlich fast identische Gleichungen. Um die Funktion (15) zu fruktifizieren, müßte man z. B. die Geschwindigkeit von 100 zu 100° verfolgen oder Reaktionen von außergewöhnlich hoher Temperaturabhängigkeit messen. Es wurde daher versuchsweise die Funktion

$$Q = Q_0 + \alpha T^2 \quad (21)$$

der numerischen Durchrechnung zugrunde gelegt und der Erfolg rechtfertigte diesen Ansatz, der, wie das folgende Gleichungs-

schema lehrt, auf eine Benutzung der van't Hoff'schen<sup>10</sup> Temperaturfunktion hinausläuft. Es gilt nämlich:

$$\ln k' = -\frac{\mathfrak{A}'}{T} + \mathfrak{B}'T + \mathfrak{C}' \quad (17'')$$

$$\ln k = -\frac{\mathfrak{A}}{T} + \mathfrak{B}T + \mathfrak{C} \quad (18'')$$

$$\ln K = \ln \frac{k'}{k} = -\frac{Q_0}{RT} + \frac{\alpha}{R} T + j \quad (16')$$

$$10 \cdot \left( \frac{\mathfrak{A}}{T^2} + \mathfrak{B} \right) \quad (20')$$

$$(\mathfrak{A}' - \mathfrak{A})R = Q_0; (\mathfrak{B}' - \mathfrak{B})R = \alpha; \mathfrak{C}' - \mathfrak{C} = j \text{ und } q_{10} = e$$

### III. Vergleich zwischen Erfahrung und Theorie.

Bevor wir uns der mathematischen Fruktifizierung der im vorigen aufgestellten thermodynamischen Relation zuwenden, seien fürs erste die Geschwindigkeitskoeffizienten der Laugenverseifung nach der trefflichen Abhandlung von Hugo Olsson<sup>11</sup> in Tabelle 22 und die der SodaVerseifung nach unseren Versuchen in Tabelle 23 zusammengestellt.

Tabelle 22.

	0·2°	10·0°	20·0°	30·0°	40·0°
Äthylazetat <sup>12</sup> . . . .	1·17 <sub>0</sub>	2·36 <sub>6</sub>	4·61 <sub>5</sub>	8·71 <sub>0</sub>	—
<i>i</i> -Amylazetat . . . .	0·913 <sub>5</sub>	1·80 <sub>0</sub>	3·61 <sub>0</sub>	6·71 <sub>5</sub>	—
n. Butylazetat . . . .	0·945 <sub>0</sub>	1·93 <sub>5</sub>	3·93 <sub>0</sub>	7·57 <sub>5</sub>	—
p. Propylazetat . . . .	1·03 <sub>0</sub>	2·13 <sub>5</sub>	4·23 <sub>0</sub>	8·09 <sub>5</sub>	14·9 <sub>5</sub>

Während in Tabelle 22 die Konstanten der Laugenverseifung  $k$  direkt angegeben sind, sind in Tabelle 23 die Konstanten der SodaVerseifung  $k'$  mit Rücksicht auf ihren Stellenwert durchwegs als  $10^3 \cdot k'$  angeführt.

Tabelle 23.

	0·2°	10·0°	20·0°	30·0°	40·0°
Äthylazetat . . . .	0·0248 <sub>3</sub>	0·0943 <sub>3</sub>	0·346 <sub>3</sub>	1·18 <sub>9</sub>	—
<i>i</i> -Amylazetat . . . .	—	0·0293 <sub>3</sub>	0·124 <sub>8</sub>	0·447 <sub>9</sub>	1·46 <sub>5</sub>
n. Butylazetat . . . .	0·0196 <sub>0</sub>	0·0827 <sub>1</sub>	0·305 <sub>7</sub>	1·06 <sub>6</sub>	—
p. Propylazetat . . . .	0·0184 <sub>0</sub>	0·0823 <sub>7</sub>	0·321 <sub>4</sub>	1·11 <sub>7</sub>	—
p. Propylacetat + + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] . . .	0·0165	0·0632	0·228 <sub>6</sub>	0·759 <sub>8</sub>	—

<sup>10</sup> Vgl. van't Hoff, Études, S. 127.

<sup>11</sup> Vgl. Hugo Olsson, Die Abhängigkeit der Hydrolysegeschwindigkeit der Ester von der Konstitution; Lund, Gleerupska Universitets-Bokhandeln (1927).

<sup>12</sup> Die Daten sind von Rechers; vgl. Liebigs Ann. 232 (1886), 103.

Die aus den eben angeführten Experimentaldaten resultierenden Temperaturquotienten sind in Tabelle 24 für die Laugenverseifung und in Tabelle 25 für die Sodaverseifung zusammengestellt.

Tabelle 24<sup>13</sup>.

	10°/0°	20°/10°	30°/20°	40°/30°
Äthylazetat . . . .	2·02	1·95	1·89	—
<i>i</i> -Amylazetat . . . .	2·01	2·01	1·86	—
n. Butylazetat . . . .	2·09	2·03	1·93	—
p. Propylazetat . . . .	2·10	1·97	1·91	1·85

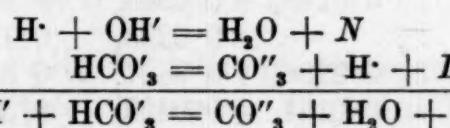
Tabelle 25.

	10°/0°	20°/10°	30°/20°	40°/30°
Äthylazetat . . . .	3·80	3·67	3·43	—
<i>i</i> -Amylazetat . . . .	—	4·25	3·59	3·27
n. Butylazetat . . . .	4·22	3·70	3·49	—
p. Propylazetat . . . .	4·48	3·90	3·48	—
 p. Propylazetat + + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ]. . . .	3·83	3·62	3·32	—

Die Temperaturquotienten sowohl der Laugen- als der Soda-verseifung zeigen durchwegs einen normalen Verlauf, d. h. durchwegs ein stetiges Abnehmen mit steigender Temperatur. Diese Experimentaldaten sollen nun an Hand der im früheren entwickelten thermodynamischen Beziehung

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{218 \cdot 8 Q}{T(T + 10)} \quad (12)$$

zahlenmäßig überprüft werden. Die hiezu erforderliche Kenntnis der Hydrolysenwärme  $Q$  berechnet sich aus der Neutralisationswärme  $N$  und der Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der zweiten Stufe  $D$  zu  $Q = N + D$ , wie aus folgenden thermochemischen Gleichungen unmittelbar erhellt:



Nach Landolt-Börnstein<sup>14</sup> ist der wahrscheinlichste Wert für die Temperaturabhängigkeit der Neutralisationswärme gegeben durch:  $N = 147 - 0.5 t$  Ostwaldsche Kalorien. Die innerhalb eines Temperaturintervall von 0—30° als konstant angenommene Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der

<sup>13</sup> Vgl. Hugo Olsson (l. c.), 114.

<sup>14</sup> Vgl. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Bd., 1575 (1923).

zweiten Stufe ist gemäß einer einzigen vorliegenden thermochemischen Messung von J. Thomsen<sup>15</sup> gegeben durch  $D = -42$  (18°) Ostwaldsche Kalorien. Nehmen wir die Hydrolysenwärme der Soda  $Q$  innerhalb eines Temperaturintervall von 10° als konstant an und wählen zweckmäßig den  $Q$ -Wert in der Mitte des Intervall, so folgen aus obigen thermochemischen Daten für  $Q$  die Werte:

$$Q = 102 \cdot 5 \text{ (5°)}; \quad Q = 97 \cdot 5 \text{ (15°)}; \quad Q = 92 \cdot 5 \text{ (25°)}; \quad Q = 87 \cdot 5 \text{ (35°)}.$$

Mit diesen approximativen  $Q$ -Werten in Gleichung 12' eingegangen, ergibt als zahlenmäßige thermodynamische Verknüpfung der Laugen- mit der Sodaverseifung die Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} \tau' = 1 \cdot 9511 \cdot \tau \text{ für } 0^\circ - 10^\circ \\ \tau' = 1 \cdot 8083 \cdot \tau \text{ " } 10^\circ - 20^\circ \\ \tau' = 1 \cdot 6903 \cdot \tau \text{ " } 20^\circ - 30^\circ \\ \tau' = 1 \cdot 5917 \cdot \tau \text{ " } 30^\circ - 40^\circ \end{array} \right\} \quad (22)$$

Das Gleichungssystem 22 gestattet die Berechnung des Temperaturquotienten der Laugenverseifung  $\tau$  aus unseren experimentell ermittelten Temperaturquotienten der Sodaverseifung  $\tau'$ . Vergleichen wir die so errechneten  $\tau$ -Werte der Laugenverseifung mit den von Hugo Olsson experimentell ermittelten, so orientiert Tabelle 26 über die Gültigkeit unserer Theorie.

Tabelle 26.

	10°/0°			20°/10°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat . . . . .	1.95	2.02	-0.07	2.03	1.95	+0.08
<i>i</i> -Amylazetat . . . . .	-	-	-	2.35	2.01	+0.34
n. Butylazetat . . . . .	2.16	2.09	+0.07	2.05	2.03	+0.02
p. Propylazetat . . . . .	2.30	2.10	+0.20	2.16	1.97	+0.19
<hr/>						
p. Propylazetat + + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] . . . . .	1.96	2.10	-0.14	2.00	1.97	+0.03
	30°/20°			40°/30°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat . . . . .	2.03	1.89	+0.14	-	-	-
<i>i</i> -Amylazetat . . . . .	2.12	1.86	+0.26	2.06	-	-
n. Butylazetat . . . . .	2.06	1.93	+0.13	-	-	-
p. Propylazetat . . . . .	2.06	1.91	+0.15	-	1.85	-
<hr/>						
p. Propylazetat + + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] . . . . .	1.96	1.91	+0.05	-	-	-

<sup>15</sup> Vgl. J. Thomsen, Thermochem. Untersuch., Leipzig 1882.

Die aus den eben angeführten Experimentaldaten resultierenden Temperaturquotienten sind in Tabelle 24 für die Laugenverseifung und in Tabelle 25 für die Sodaverseifung zusammengestellt.

Tabelle 24 <sup>13</sup>.

	10°/0°	20°/10°	30°/20°	40°/30°
Äthylazetat . . .	2·02	1·95	1·89	—
<i>i</i> -Amylazetat. . .	2·01	2·01	1·86	—
n. Butylazetat . .	2·09	2·03	1·93	—
p. Propylazetat . .	2·10	1·97	1·91	1·85

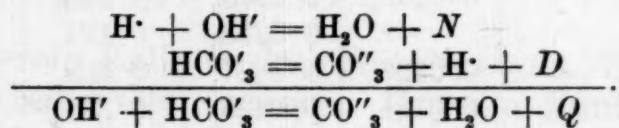
Tabelle 25.

	10°/0°	20°/10°	30°/20°	40°/30°
Äthylazetat . . .	3·80	3·67	3·43	—
<i>i</i> -Amylazetat. . .	—	4·25	3·59	3·27
n. Butylazetat . .	4·22	3·70	3·49	—
p. Propylazetat . .	4·48	3·90	3·48	—
p. Propylazetat + + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] .	3·83	3·62	3·32	—

Die Temperaturquotienten sowohl der Laugen- als der Soda-verseifung zeigen durchwegs einen normalen Verlauf, d. h. durchwegs ein stetiges Abnehmen mit steigender Temperatur. Diese Experimentaldaten sollen nun an Hand der im früheren entwickelten thermodynamischen Beziehung

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{218 \cdot 8 Q}{T(T+10)} \quad (12')$$

zahlenmäßig überprüft werden. Die hiezu erforderliche Kenntnis der Hydrolysenwärme  $Q$  berechnet sich aus der Neutralisationswärme  $N$  und der Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der zweiten Stufe  $D$  zu  $Q = N + D$ , wie aus folgenden thermochemischen Gleichungen unmittelbar erhellt:



Nach Landolt-Börnstein <sup>14</sup> ist der wahrscheinlichste Wert für die Temperaturabhängigkeit der Neutralisationswärme gegeben durch:  $N = 147 - 0.5 t$  Ostwaldsche Kalorien. Die innerhalb eines Temperaturintervall von 0—30° als konstant angenommene Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der

<sup>13</sup> Vgl. Hugo Olsson (l. c.), 114.

<sup>14</sup> Vgl. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, 2. Bd., 1575 (1923).

zweiten Stufe ist gemäß einer einzigen vorliegenden thermochemischen Messung von J. Thomsen<sup>15</sup> gegeben durch  $D = -42$  ( $18^{\circ}$ ) Ostwaldsche Kalorien. Nehmen wir die Hydrolysenwärme der Soda  $Q$  innerhalb eines Temperaturintervall von  $10^{\circ}$  als konstant an und wählen zweckmäßig den  $Q$ -Wert in der Mitte des Intervall, so folgen aus obigen thermochemischen Daten für  $Q$  die Werte:

$$Q = 102 \cdot 5 \text{ } (5^{\circ}); \quad Q = 97 \cdot 5 \text{ } (15^{\circ}); \quad Q = 92 \cdot 5 \text{ } (25^{\circ}); \quad Q = 87 \cdot 5 \text{ } (35^{\circ}).$$

Mit diesen approximativen  $Q$ -Werten in Gleichung 12' eingegangen, ergibt als zahlenmäßige thermodynamische Verknüpfung der Laugen- mit der Sodaverseifung die Gleichungen:

$$\left. \begin{array}{l} \tau' = 1 \cdot 9511 \cdot \tau \text{ für } 0^{\circ}-10^{\circ} \\ \tau' = 1 \cdot 8083 \cdot \tau \text{ " } 10^{\circ}-20^{\circ} \\ \tau' = 1 \cdot 6903 \cdot \tau \text{ " } 20^{\circ}-30^{\circ} \\ \tau' = 1 \cdot 5917 \cdot \tau \text{ " } 30^{\circ}-40^{\circ} \end{array} \right\} \quad (22)$$

Das Gleichungssystem 22 gestattet die Berechnung des Temperaturquotienten der Laugenverseifung  $\tau$  aus unseren experimentell ermittelten Temperaturquotienten der Sodaverseifung  $\tau'$ . Vergleichen wir die so errechneten  $\tau$ -Werte der Laugenverseifung mit den von Hugo Olsson experimentell ermittelten, so orientiert Tabelle 26 über die Gültigkeit unserer Theorie.

Tabelle 26.

	10°/0°			20°/10°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat . . . . .	<b>1·95</b>	2·02	- 0·07	2·03	1·95	+ 0·08
<i>i</i> -Amylazetat . . . . .	—	—	—	2·35	2·01	+ 0·34
n. Butylazetat . . . . .	2·16	2·09	+ 0·07	2·05	2·03	+ 0·02
p. Propylazetat . . . . .	2·30	2·10	+ 0·20	2·16	1·97	+ 0·19
<hr/>						
p. Propylazetat + + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] . . . . .	<b>1·96</b>	2·10	- 0·14	2·00	1·97	+ 0·03
	30°/20°			40°/30°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat . . . . .	<b>2·03</b>	1·89	+ 0·14	—	—	—
<i>i</i> -Amylazetat . . . . .	2·12	1·86	+ 0·26	2·06	—	—
n. Butylazetat . . . . .	<b>2·06</b>	1·93	+ 0·13	—	—	—
p. Propylazetat . . . . .	2·06	1·91	+ 0·15	—	1·85	—
<hr/>						
p. Propylazetat + + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ] . . . . .	1·96	1·91	+ 0·05	—	—	—

<sup>15</sup> Vgl. J. Thomsen, Thermochem. Untersuch., Leipzig 1882.

In Tabelle 26 zeigen die errechneten  $\tau$ -Werte der Laugenverseifung beim Äthylazetat, n. Butylazetat und p. Propylazetat (+  $K_3[Fe(CN)_6]$ ) stellenweise einen anormalen Verlauf. Die anormalen  $\tau$ -Werte sind in Tabelle 26 fett gedruckt. Da anderseits die experimentell ermittelten Temperaturquotienten sowohl der Laugen- als der Soda-verseifung gemäß Tabelle 24 und 25 durchwegs einen normalen Verlauf zeigen, liegt der Gedanke nahe, die Unstimmigkeiten in den errechneten  $\tau$ -Werten weniger auf Konto etwaiger Meßfehler zu setzen, sondern vielmehr auf die im früheren geübte rohe Approximation der  $Q$ -Werte für die Hydrolysenwärme, wie dies im Gleichungssystem 22 zahlenmäßig zum Ausdruck kommt. Die Stichhäßigkeit dieses Gedankens erweist sich sofort, wenn man nämlich innerhalb des Temperaturintervall von 0 bis  $30^\circ$  als wahrscheinlicheren Wert für unsere thermodynamische Beziehung den Wert bei  $15^\circ$  als mittleren Wert der Rechnung zugrunde legt, d. h. innerhalb  $0-30^\circ$  durchwegs mit der thermodynamischen Relation

$$\tau' = 1 \cdot 8083 \cdot \tau$$

operiert.

Wie Tabelle 27 orientiert, zeigen die auf dieser Basis errechneten  $\tau$ -Werte durchwegs einen normalen Verlauf.

Tabelle 27.

	10°/0°			20°/10°			30°/20°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat. . . . .	2·10	2·02	+0·08	2·03	1·95	+0·08	1·90	1·89	+0·01
i-Amylazetat . . . . .	—	—	—	2·35	2·01	+0·34	1·99	1·86	+0·13
n. Butylazetat . . . . .	2·33	2·09	+0·24	2·05	2·03	+0·02	1·93	1·93	+0·00
p. Propylazetat . . . . .	2·48	2·10	+0·38	2·16	1·97	+0·19	1·92	1·91	+0·01
<hr/>									
p. Propylazetat + + $K_3[Fe(CN)_6]$ . . .	2·12	2·10	+0·02	2·00	1·97	+0·03	1·84	1·91	-0·07

Wenden wir uns nunmehr den einzelnen Estern zu, so lehren die beiden letzten Tabellen gleichsinnig folgendes:

Der Vergleich zwischen Theorie und Erfahrung zeigt beim Äthylazetat und beim p. Propylazetat (+  $K_3[Fe(CN)_6]$ ) die besten Resultate, während bei den anderen Estern die Übereinstimmung schlechter ist. Beschränken wir uns in unserem Vergleich fürs erste auf die Verseifungen ohne Elektrolytzusatz, so wurden, wie schon früher erwähnt, Äthylazetat bei der Kopfmolarität 0·1, sämtliche anderen Ester bei der Ausgangsmolarität 0·01 verseift. Als naheliegendste Ursache der schlechteren Übereinstimmung bei den niedrigeren Molaritäten wäre fürs erste die bei niedrigeren Molaritäten von uns nachgewiesenermaßen stärker in Erscheinung tretende „Elektrolytwirkung“ anzusehen, wie dies in einer späteren Arbeit über den „kinetischen Debye-Effekt“ heraus-

gearbeitet werden soll. Zum zweiten liegt aber der Gedanke ebenso nahe, daß bei den niedrigeren Molaritäten die Pufferbedingung, d. h.  $y \ll (\text{CO}_3^{\text{--}})$  und  $y \ll (\text{HCO}_3^{\text{--}})$  mit  $y = [\text{OH}']$  und  $(\text{OH}') = 0$  (s. Theoretischer Teil), nicht mehr streng erfüllt ist und daher die nach dem Pufferintegral (s. Gleichung 7" im Theoretischen Teil) berechneten Konstanten verfälscht werden. Über die Größe dieser Verfälschung soll ebenfalls in einer späteren Arbeit referiert werden. Es sei nur bemerkt, daß bei ganz hohen Verdünnungen an Stelle des Pufferintegrals (7", Theoretischer Teil) das strenge Zeitgesetz (7', Theoretischer Teil) zu treten hat.

Die Entscheidung darüber, ob die stärkere „Elektrolytwirkung“ bei den niedrigeren Molaritäten oder die gemäß dem Pufferintegral errechneten Konstanten die Schuld an der schlechteren Übereinstimmung der errechneten und gefundenen  $\tau$ -Werte bei den niedrigeren Molaritäten tragen, brachte die experimentelle Untersuchung der Verseifung des p. Propylazetats mit  $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  als Elektrolytzusatz. Obwohl diese Verseifung auch bei der niederen Kopfmolarität 0·01 ausgeführt wurde, zeigt sich eine viel bessere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung als bei der entsprechenden Verseifung ohne Elektrolytzusatz. Daraus erhellt, daß die schlechtere Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung bei den Verseifungen mit niedrigeren Kopfmolaritäten mehr auf Rechnung der „Elektrolytwirkung“<sup>16</sup> als auf die Unzulänglichkeit des angewandten Pufferintegrals entfällt.

Die bisherige Überprüfung der Richtigkeit unseres thermodynamischen Zusammenhangs der Laugen- mit der Soda-verseifung ist aber auf jeden Fall durch die auf rein thermochemischem Wege nur approximativ ermittelbare Hydrolysenwärme der Soda etwas unbefriedigend, denn immer wurden bis jetzt mehr oder minder wahrscheinliche  $Q$ -Werte der thermodynamischen Relation (12') zugrunde gelegt.

Gemäß des Gleichungssystems

$$Q = Q_0 + \alpha \cdot T^2 \quad (21)$$

$$\ln k' = -\frac{A'}{T} + B'T + C' \quad \text{bzw.} \quad \ln k = -\frac{A}{T} + BT + C \quad (17'') \text{ bzw.} \quad (18'')$$

$$(A' - A)R = Q_0; \quad (B' - B)R = \alpha \quad \text{mit} \quad R = 0.01985 \text{ Ostwaldschen Kalorien} \quad (20')$$

haben wir es aber in der Hand, die Hydrolysenwärme auf Grund unserer kinetischen Experimentaldaten der Laugen- und Soda-verseifung für jeden Temperaturpunkt zu berechnen. Die hiezu nötigen Konstanten  $A'$ ,  $B'$ ,  $C'$  (Soda-verseifung) und  $A$ ,  $B$ ,  $C$  (Laugen-verseifung) wurden mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet, u. zw. nach den Formeln:

<sup>16</sup> Die unter dem Sammelnamen „Neutralsalzwirkung“ in der Literatur längst bekannte Erscheinung wollen wir nach verschiedenen begründeten Hinweisen von A. Skrabal treffender als „Elektrolytwirkung“ bezeichnen.

$$A' = \frac{\left[ (\Sigma x)^2 \Sigma \frac{y}{x} + \Sigma x^2 \Sigma \frac{1}{x} \Sigma y + n^2 \Sigma xy \right] - \left[ \Sigma x \Sigma \frac{1}{x} \Sigma xy + n \Sigma x^2 \Sigma \frac{y}{x} + n \Sigma x \Sigma y \right]}{\left[ 2n \Sigma x \Sigma \frac{1}{x} + n \Sigma x^2 \Sigma \frac{1}{x^2} \right] - \left[ \Sigma x^2 \left( \Sigma \frac{1}{x} \right)^2 + (\Sigma x)^2 \Sigma \frac{1}{x^2} + n^2 \right]}$$

$$B' = \frac{\Sigma x \Sigma \frac{y}{x} - \Sigma \frac{1}{x} \Sigma xy + A' \left[ \Sigma x \Sigma \frac{1}{x^2} - n \Sigma \frac{1}{x} \right]}{n \Sigma x - \Sigma x^2 \Sigma \frac{1}{x}}$$

$$C' = \frac{\Sigma y + A' \Sigma \frac{1}{x} - B' \Sigma x}{n}$$

In diesen Formeln ist  $x = T$ ,  $y = \ln k$  und  $n$  die Anzahl der Messungen. Die Konstanten  $A$ ,  $B$  und  $C$  für die Laugenverseifung sind in Tabelle 28, die entsprechenden gestrichelten Größen für die SodaVERSEIFUNG in Tabelle 29 zusammengestellt.

Tabelle 28<sup>17</sup>.

Ester	$A$	$B$	$C$
Äthylazetat . . . . .	4098·6	0·017362	10·431
<i>i</i> -Amylazetat . . . . .	4264·9	0·015697	11·228
n. Butylazetat . . . . .	4487·5	0·015747	12·065
p. Propylazetat . . . . .	5433·9	0·0035184	18·962

Tabelle 29.

Ester	$A'$	$B'$	$C'$
Äthylazetat . . . . .	-1283·7	0·14534	-54·973
<i>i</i> -Amylazetat . . . . .	2186·2	0·10540	-32·477
n. Butylazetat . . . . .	1335·6	0·11759	-38·023
p. Propylazetat . . . . .	2087·5	0·11239	-33·902
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$	744·76	0·11950	-40·895

Man kann sich auf Grund obigen Zahlenmaterials auch überzeugen, inwieweit die Geschwindigkeitskonstanten der van 't Hoff'schen Temperaturfunktion

$$\ln k = -\frac{A}{T} + BT + C$$

gehören. Wie gut die so errechneten und gefundenen Werte übereinstimmen, erhellt aus Tabelle 30 für die Laugenverseifung und aus Tabelle 31 für die SodaVERSEIFUNG.

<sup>17</sup> Vgl. Hugo Olsson, l. c. S. 72; in Olssons Tabelle ist  $\log k$  gerechnet.

Tabelle 30<sup>18</sup>.

	0·2°		10·0°		20·0°		30·0°		40·0°	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
i-Amylazetat .	0·910	0·914	1·82	1·80	3·57	3·61	6·74	6·72	—	—
n. Butylazetat .	0·944	0·945	1·94	1·94	3·91	3·93	7·59	7·58		
p. Propylazetat	1·03	1·03	2·13	2·15	4·25	4·23	8·12	8·10	14·92	14·95

Tabelle 31.

	0·2°		10·0°			
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Äthylazetat . . . . .	0·0258	0·0248	0·091	0·0943		
i-Amylazetat . . . . .	—	—	0·0312	0·0293		
n. Butylazetat . . . . .	0·0207	0·0196	0·0776	0·0827		
p. Propylazetat . . . . .	0·0196	0·0184	0·0769	0·0824		
p. Propylazetat + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ].	0·0171	0·0165	0·0608	0·0632		
	20·0°		30·0°		40·0°	
	ber.	gef.	ber.	gef.	ber.	gef.
Äthylazetat . . . . .	0·333	0·346	1·233	1·189	—	—
i-Amylazetat . . . . .	0·117	0·125	0·428	0·448	1·545	1·466
n. Butylazetat . . . . .	0·295	0·306	1·113	1·066	—	—
p. Propylazetat . . . . .	0·304	0·321	1·184	1·117	—	—
p. Propylazetat + K <sub>3</sub> [Fe(CN) <sub>6</sub> ].	0·220	0·229	0·789	0·760	—	—

In Tabelle 31 sind die Konstanten wieder als  $10^3 \cdot k'$  angeführt.

Mit dem Zahlenmaterial der beiden letzten Tabellen ist der experimentelle Nachweis erbracht, daß in dem von uns durchgemessenen Temperaturintervall die Temperaturfunktion

$$Q = Q_0 + \alpha \cdot T^2$$

gültig ist, welcher Ansatz das der folgenden Tabelle zugrunde liegende Gleichungssystem

$$\ln k' = -\frac{A'}{T} + B'T + C'; \quad \ln k = -\frac{A}{T} + BT + C.$$

$$(A' - A) R = Q_0; \quad (B' - B) R = \alpha$$

<sup>18</sup> Vgl. Hugo Olsson, l. c. S. 73.

involviert. Vergleichen wir nunmehr die aus den reaktionskinetischen Daten der Laugen- und Sodaverseifung resultierende Temperaturfunktion der einzelnen Ester miteinander, so folgt:

Tabelle 32.

Äthylazetat:	$Q = -106 \cdot 839 + 0 \cdot 00254045 \cdot T^2$
<i>i</i> -Amylazetat:	$Q = -41 \cdot 2609 + 0 \cdot 00178055 \cdot T^2$
n. Butylazetat:	$Q = -62 \cdot 5666 + 0 \cdot 00202158 \cdot T^2$
p. Propylazetat:	$Q = -66 \cdot 4265 + 0 \cdot 00216102 \cdot T^2$
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$ :	$Q = -93 \cdot 0795 + 0 \cdot 00230228 \cdot T^2$

Wie aus Tabelle 32 hervorgeht, stimmt weder das  $Q_0$  noch das  $\alpha$  in der allgemeinen Relation  $Q = Q_0 + \alpha \cdot T^2$  bei den einzelnen Estern überein. Sämtliche Interpolationsformeln zeigen aber ein Ansteigen der Hydrolysenwärme mit der Temperatur. Aus Tabelle 32 errechnen sich innerhalb des von uns durchgemessenen Temperaturintervall folgende Werte für die Hydrolysenwärme der Soda:

Tabelle 33.

	0°	10°	20°	30°
Äthylazetat . . . . .	82.5	96.6	111.3	126.4
<i>i</i> -Amylazetat . . . . .	91.4	101.3	111.5	122.2
n. Butylazetat . . . . .	88.1	99.3	111.0	123.0
p. Propylazetat . . . . .	94.6	106.6	119.1	131.9
<hr/>				
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$ .	78.5	91.3	104.6	118.3

Aus diesen Werten für die Hydrolysenwärme der Soda folgen gemäß der thermochemischen Relation

$$Q = N + D \text{ mit } N = 147 - 0.5 t$$

folgende Werte für die Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der zweiten Stufe in Ostwaldschen Kalorien.

Tabelle 34.

	0°	10°	20°	30°
Äthylazetat . . . . .	-64.5	-45.4	-25.7	-5.6
<i>i</i> -Amylazetat . . . . .	-55.6	-40.7	-25.5	-9.8
n. Butylazetat . . . . .	-58.9	-42.7	-26.0	-9.0
p. Propylazetat . . . . .	-52.4	-35.4	-17.9	-0.1
<hr/>				
p. Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$ .	-68.5	-50.7	-32.4	-13.7

In Tabelle 33 und 34 tritt die schon früher beim Vergleich der errechneten und gefundenen Temperaturquotienten hervorgehobene „Elektrolytwirkung“ sowohl bei der Hydrolysen- als Dissoziationswärme wieder in Erscheinung. Diese „Elektrolytwirkung“ läßt sich besonders bei den niederen Temperaturen schön verfolgen, indem sich die Werte beim Äthylazetat und p. Propylazetat ( $+ K_3[Fe(CN)_6]$ ) einerseits, bei den übrigen Estern anderseits umeinander gruppieren. Aus Tabelle 34 folgt als Mittelwert für die Dissoziationswärme der Kohlensäure nach der zweiten Stufe bei  $10^\circ$  aus den ersten drei Messungen  $D = -42.9$  Ostwaldsche Kalorien. Als Vergleich diene das einzige aus thermochemischen Messungen bekannte und im früheren bereits benutzte Datum von J. Thomsen  $D = -42$  ( $18^\circ$ ).

Die Abweichungen der Werte für die Hydrolysen- und Dissoziationswärme bei den einzelnen Estern liegen alle innerhalb der Fehlergrenzen, wie sie auch bei den rein thermochemischen Bestimmungs- und Berechnungsmethoden zulässig sind.

Daß bei den einzelnen Estern in den  $Q$ - und  $D$ -Werten Abweichungen auftreten, ist nicht weiter verwunderlich, da erstens ein Meßfehler in der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten potenziert in die  $Q_0$ - und  $\alpha$ -Werte eingeht und zweitens die Meßergebnisse verschiedener Autoren zusammengestellt wurden. Hat doch A. Skrabal<sup>19</sup> in einer Zusammenstellung darauf hingewiesen, daß z. B. beim Äthylazetat die Meßergebnisse 12 verschiedener Autoren schon allein in der Konstantenbestimmung um 20% differieren. Und wenn Hugo Olsson<sup>20</sup> darauf hinweist, „daß mehrere Autoren das Subjektive in den Geschwindigkeitskonstanten hervorheben und davor warnen, Konstanten verschiedener Forscher zusammenzustellen“, so folgt, da trotz der Verschiedenheit der  $Q_0$ - und  $\alpha$ -Werte bei den einzelnen Estern die  $Q$ - und  $D$ -Werte bei allen Estern bis auf auch bei rein thermochemischen Methoden zulässige Differenzen übereinstimmen, rückwirkend nicht nur die schon im früheren erwiesene Gültigkeit unserer Interpolationsformel  $Q = Q_0 + \alpha \cdot T^2$  für das von uns durchgemessene Temperaturintervall, sondern auch die Richtigkeit der Olsson schen bzw. unserer Experimentaldaten.

Wie im vorigen bei der Diskussion des Tabellenmaterials 26 und 27 bereits ausgeführt, macht sich die „Elektrolytwirkung“ in den Geschwindigkeitskonstanten und damit auch in den experimentell ermittelten Temperaturquotienten der Soda-verseifung (Tabelle 25) bemerkbar und zieht sich weiter in die errechneten Temperaturquotienten der Laugen-verseifung hinein.

Dieser „Elektrolyteffekt“ geht aber auch implizit in die  $A'$ -,  $B'$ -,  $C'$ -Größen der Tabelle 29, damit in die Temperaturfunktionen

<sup>19</sup> Vgl. A. Skrabal und A. M. Huggetz, Monatsh. Chem. 47, 1926, S. 34.

<sup>20</sup> Vgl. Hugo Olsson, loc. cit. S. 72.

der einzelnen Ester (Tabelle 32) und schließlich in die Werte für die Hydrolysen- und Dissoziationswärmen der Soda (Tabelle 33 und 34) ein.

Diese Erkenntnis legt den Gedanken nahe, die „Elektrolytwirkung“ dadurch herauszuschälen, indem man in die allgemeine thermodynamische Relation

$$\log \frac{\tau'}{\tau} = \frac{218 \cdot 8 Q}{T(T+10)} \quad (12')$$

für die Hydrolysenwärme  $Q$  nicht die thermischen Daten einsetzt, wie dies noch in Tabelle 26 und 27 geschah, sondern mit den kinetisch ermittelbaren  $Q$ -Werten operiert, wie sie in Tabelle 32 vorgegeben sind. Die für die Relation (12') erforderlichen, auf kinetischem Wege berechneten  $Q$ -Werte sind in Tabelle 35 zusammengestellt.

Tabelle 35.

	$Q_5$	$Q_{15}$	$Q_{25}$	$Q_{35}$
Äthylazetat . . . . .	89·5	103·9	118·8	—
<i>i</i> -Amylazetat . . . . .	—	106·4	116·9	127·6
<i>n</i> . Butylazetat . . . . .	93·7	105·1	116·9	—
<i>p</i> . Propylazetat . . . . .	100·6	112·8	125·4	—
<i>p</i> . Propylazetat + $K_3[Fe(CN)_6]$	84·9	97·9	111·4	—

Für die einzelnen Ester folgen dann die thermodynamischen Relationen:

### Äthylazetat.

$$\begin{aligned}\tau' &= 1 \cdot 7925 \cdot \tau \text{ für } 0^\circ - 10^\circ \\ \tau' &= 1 \cdot 8797 \cdot \tau \text{ " } 10^\circ - 20^\circ \\ \tau' &= 1 \cdot 9620 \cdot \tau \text{ " } 20^\circ - 30^\circ\end{aligned}$$

### *i*-Amylazetat.

$$\begin{aligned}\tau' &= 1 \cdot 9091 \cdot \tau \text{ für } 10^\circ - 20^\circ \\ \tau' &= 1 \cdot 9409 \cdot \tau \text{ " } 20^\circ - 30^\circ \\ \tau' &= 1 \cdot 9701 \cdot \tau \text{ " } 30^\circ - 40^\circ\end{aligned}$$

### *n*. Butylazetat.

$$\begin{aligned}\tau' &= 1 \cdot 8419 \cdot \tau \text{ für } 0^\circ - 10^\circ \\ \tau' &= 1 \cdot 8939 \cdot \tau \text{ " } 10^\circ - 20^\circ \\ \tau' &= 1 \cdot 9420 \cdot \tau \text{ " } 20^\circ - 30^\circ\end{aligned}$$

## p. Propylazetat.

$$\tau' = 1 \cdot 9269 \cdot \tau \text{ für } 0^\circ - 10^\circ$$

$$\tau' = 1 \cdot 9847 \cdot \tau \text{ " } 10^\circ - 20^\circ$$

$$\tau' = 2 \cdot 0382 \cdot \tau \text{ " } 20^\circ - 30^\circ$$

p. Propylazetat +  $K_3[Fe(CN)_6]$ .

$$\tau' = 1 \cdot 7390 \cdot \tau \text{ für } 0^\circ - 10^\circ$$

$$\tau' = 1 \cdot 8125 \cdot \tau \text{ " } 10^\circ - 30^\circ$$

$$\tau' = 1 \cdot 8814 \cdot \tau \text{ " } 20^\circ - 30^\circ$$

Daß dieser Versuch, sich vom „Elektrolyteffekt“ auf die eben beschriebene Art zu befreien, zum Erfolge führt, illustriert Tabelle 36.

Tabelle 36.

	10°/0°			20°/10°			30°/20°		
	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.	ber.	gef.	Diff.
Äthylazetat . . .	2.12	2.02	+ 0.10	1.952	1.95	+ 0.002	1.75	1.89	- 0.14
<i>i</i> -Amylazetat . . .	-	-	-	2.23	2.01	+ 0.22	1.849	1.86	- 0.011
n. Butylazetat . . .	2.29	2.09	+ 0.20	1.954	2.03	- 0.076	1.80	1.93	- 0.13
p. Propylazetat . . .	2.33	2.10	+ 0.23	1.965	1.97	- 0.005	1.71	1.91	- 0.20
p. Propylazetat + + $K_3[Fe(CN)_6]$	2.20	2.10	+ 0.10	1.997	1.97	+ 0.027	1.76	1.91	- 0.15

Während in den Tabellen 26 und 27, denen die thermischen *Q*-Werte zugrunde liegen, sich die „Elektrolytwirkung“ dadurch dokumentiert, daß die Differenz zwischen Theorie und Erfahrung beim 0.1-molar durchgemessenen Äthylazetat und beim 0.01-molar durchgemessenen p. Propylazetat +  $K_3[Fe(CN)_6]$  zum größten Teil kleiner ist als die Differenz bei den 0.01-molar untersuchten übrigen Estern, zeigen sich in Tabelle 36, der die rein kinetisch ermittelten Hydrolysenwärmen zugrunde liegen, bei allen Estern annähernd gleiche Differenzen. Dies ist ein Zeichen, daß man sich bis auf die kleinen Unstimmigkeiten, die die Anwendung des Pufferintegrals bei den 0.01-molaren Messungen nach sich zieht, vom „Elektrolyteffekt“ befreit hat.

Des weiteren zeigen die Abweichungen zwischen Theorie und Erfahrung in Tabelle 26 keine merkliche, in Tabelle 27 eine etwas stärker ausgeprägte Gesetzmäßigkeit, die in Tabelle 36 deutlich in Erscheinung tritt, indem die Differenzen bei sämtlichen Estern mit steigender Temperatur aus dem positiven in den negativen Sinn übergehen und bei jenen Temperaturen, die in der Mitte des der Ausgleichsrechnung zugrunde gelegten

Temperaturintervalls liegen, eine Übereinstimmung zwischen Theorie und Erfahrung zeigen, wie sie wohl besser kaum gewünscht werden kann.

Diese in Tabelle 36 fett gedruckten Werte zeigen nicht nur die Leistungsfähigkeit unserer thermodynamischen Beziehung zwischen Laugen- und SodaVERSEIFUNG der Ester, sondern erhärten auch die im früheren aufgezeigte Möglichkeit, Hydrolysen- und Dissoziationswärmen und deren Temperaturabhängigkeit aus Geschwindigkeitskonstanten zu berechnen.

### Zusammenfassung.

Von grundsätzlichen Betrachtungen über die Temperaturfunktion der Reaktionsgeschwindigkeit ausgehend, wird im Anschluß an A. Skrabal eine rein thermodynamische Forderung, fürs erste nur gültig für die chemische Statik, erweitert und auf die chemische Kinetik übertragen.

Die bekannte thermodynamische Beziehung, daß nämlich der Quotient der Geschwindigkeitskonstanten zweier reziproker, zum Gleichgewicht führender Reaktionen die Gleichgewichtskonstante ergibt, ist in dem Sinne einer erweiterten Auffassung zugänglich, als es immer möglich ist, einen oder mehrere der in der Zeitgleichung der Reaktion auftretenden Stoffe in eine Komplexform überzuführen, wobei zwischen der ursprünglichen Reaktion (Konstante  $k$ ) und der zwischen den Komplexstoffen verlaufenden (Konstante  $k'$ ) die Relation

$$\frac{k'}{k} = K^n$$

gelten soll, wo  $K$  die Konstante des Komplexbildungsgleichgewichtes und  $n$  die Reaktionsordnung bedeutet. Durch das obige Gleichung zugrunde liegende Prinzip wird ein thermodynamischer Zusammenhang der LaugenVERSEIFUNG, z. B. eines Esters mit irgendeiner PufferVERSEIFUNG (z. B. Karbonat-, Phosphat-, SulfitVERSEIFUNG), hergestellt.

In vorliegender Arbeit wird für den Fall der Laugen- und SodaVERSEIFUNG der oben aufgestellte thermodynamische Zusammenhang experimentell verifiziert, indem aus den experimentell ermittelten Temperaturquotienten der SodaVERSEIFUNG eines Esters die Temperaturquotienten der LaugenVERSEIFUNG in sehr guter Übereinstimmung mit den Experimentaldaten von Hugo Olsson berechnet werden.

Im Anschluß daran wird als weiteres wichtiges Ergebnis den bereits bekannten rein thermochemischen Bestimmungs- und Berechnungsmethoden für Hydrolysen- und Dissoziationswärmen als neue eine rein kinetische Bestimmungs- und Berechnungsmethode angegliedert, indem die Möglichkeit aufgezeigt wird, aus Geschwindigkeitskon-

stanten nicht nur Hydrolysen- und Dissoziationswärmen, sondern auch deren Temperaturabhängigkeit zu berechnen.

---

Am Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. Anton Skrabal für das meiner Arbeit stets erwiesene Interesse und die wohlwollende Förderung meiner Untersuchungen meinen herzlichsten Dank zum Ausdruck zu bringen.

---

## Studien zum Ramaneffekt

### I. Das Ramanspektrum organischer Substanzen (Fettsäuren und ihre Ester)

Von

A. Dadieu und K. W. F. Kohlrausch, korrig. Mitglied d. Akad. d. Wissenschaft.

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule in Graz

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 28. Februar 1929)

Nach der jetzt üblichen Erklärung des Ramaneffektes<sup>1</sup>, der bereits 1923 von A. Smekal<sup>2</sup> auf Grund quantentheoretischer Überlegungen vorausgesagt worden war, tritt bei der Zerstreuung des Lichtes durch Atomsysteme zugleich mit der Richtungsänderung der Strahlung ein Wechsel in der Energiestufe des streuenden Systems ein. Das vom Licht getroffene Molekül scheint unter Umständen die Fähigkeit zu besitzen, das einfallende Energiequantum  $h\nu_0$  aufzunehmen und es nach Vermehrung oder Verminderung um den Betrag  $h\nu$  als Streulicht der Energie  $h\nu_1 = h\nu_0 \pm h\nu$  wieder abzugeben. Nach den bisherigen Erfahrungen hat dieser Energieabwachs oder -zuwachs  $h\nu$ -Werte, wie sie zur Erhöhung oder Verminderung der zu den Kernschwingungsfrequenzen gehörigen Quantenzustände nötig sind; die beobachtete Frequenzverschiebung  $\nu = \nu_0 \mp \nu_1$  entspricht nicht nur der Größenordnung nach, sondern auch in vielen Einzelheiten den in der Ultrarotspektroskopie auftretenden Absorptionsbanden.

Der Ramaneffekt stellt daher eine sowohl nach der erkenntnistheoretischen als auch nach der meßtechnischen Seite wichtige Erscheinung dar; er ermöglicht es, sich mit Hilfe einer im Verhältnis zu den äußerst schwierigen Ultrarotmessungen sehr einfachen Versuchstechnik einen ersten Einblick in das System der Atomschwingungen zu verschaffen, die ihrerseits im engsten Zusammenhang mit dem Aufbau des Moleküls und den dabei vorkommenden Bindungsarten stehen. Wenn die auf diesem Wege erschlossenen Ultrarotspektren auch nicht so viel Einzelheiten erkennen lassen sollten wie die direkten Messungen, so ermöglicht es anderseits die Einfachheit der Versuche, sehr viel rascher ein großes Erfahrungsmaterial zu sammeln und die mit einem solchen verbundenen Vorteile für den Einblick in ein so vielgestaltiges Problem, wie es die chemische Bindung darstellt, zu gewinnen.

<sup>1</sup> Vgl. C. V. Raman, K. S. Krishnan, Phil. Mag. (7), 5, 1928, S. 498, 769; P. Pringsheim, Naturwiss. 16, 1928, S. 597.

<sup>2</sup> A. Smekal, Naturwiss. 11, 1928, S. 873.

Im folgenden teilen wir die ersten Ergebnisse mit, die beim Studium dieses Effektes erhalten wurden. Sie beschränken sich vorläufig auf die Ermittlung der Frequenz der Ramanlinien; Versuche über die Intensitäts- und Polarisationsverhältnisse sind in Vorbereitung.

### Die Versuchsanordnung.

In Anlehnung an die von W. Wood<sup>3</sup> verwendete Apparatur wurde zur möglichsten Ausnützung der erregenden Strahlung in folgender Art verfahren (vgl. die in Fig. 1 dargestellte Vorder- und Seitenansicht). Die zu untersuchende Flüssigkeit wurde in ein Glasrohr von 3·4 cm Weite und 13 cm Länge, dessen

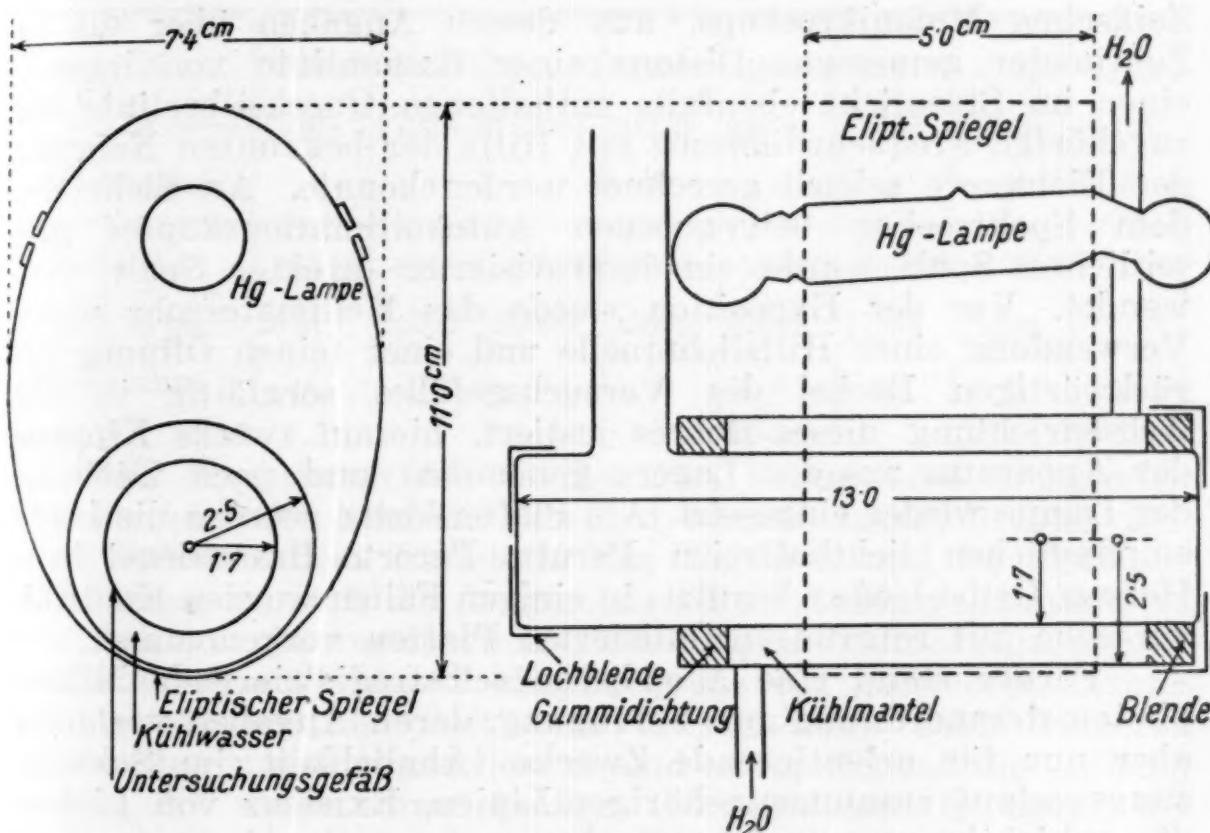


Fig. 1.

Stirnflächen vom Glasbläser möglichst eben hergestellt wurden, eingefüllt; ein nahe vertikal gestelltes Ansatzrohr diente zum Füllen und Entleeren und während des Versuches zur Aufnahme eines Thermometers. Der dem Spektroskop zugekehrte Teil dieses Rohres war von einem Kühlrohr (5 cm Weite) umgeben; die Regulierung der Wassergeschwindigkeit gestattete es, die Temperatur auf wenige Grade konstant zu halten. Parallel mit der gemeinsamen Achse beider Rohre war die Achse des Leuchtkörpers einer Quecksilberlampe (altes Modell für 110 Volt Gleichstrom) orientiert. Leuchtkörper und Glasrohre wurden von einem elliptischen Metallrohr umschlossen, dessen oberer Teil aufgeklappt werden konnte und dessen Innenseite poliert und ver-

<sup>3</sup> W. Wood, Phil. Mag. 6, 1928, S. 729; vgl. auch C. E. Bleecker, Zeitschr. Physik, 43, 1928, S. 781.

nickelt worden war. Die Länge dieses Spiegels konnte wegen der Kühlrippen der Quecksilberlampe nur 5 cm betragen, entsprechend der Länge des Leuchtröhres selbst. Die Träger für die Lampe, der Spiegel und die Glasrohre waren auf einem gemeinsamen Grundbrett befestigt, das mit der ganzen Apparatur zum Zünden der Lampe gekippt werden konnte. Mit Hilfe dieser Anordnung wurden bei 28 Amp. Stromstärke und 70—80 Volt Betriebsspannung die Expositionszeiten auf 1—25 Stunden herabgedrückt.

Als Spektrograph wurde ein Zeißinstrument mit Rutherfordprisma verwendet; die Länge des Spektrums in dem vorwiegend interessierenden Teil von 4100—5800 A. E. betrug etwa 33 cm; die Ausmessung der Platte erfolgte mit Hilfe eines Zeißschen Meßmikroskops, aus dessen Angaben über die in Zentimeter gemessene Distanz einer Ramanlinie von irgend-einer im Streulicht ebenfalls enthaltenen Quecksilberlinie die zugehörige Frequenzdifferenz mit Hilfe der bekannten Neigung der Eichkurve schnell gerechnet werden konnte. An Stelle des dem Spektroskop beigegebenen Autokollimationsskopfes mit seitlichem Spalt wurde ein improvisierter direkter Spalt verwendet. Vor der Exposition wurde das Kollimatorrohr unter Verwendung einer Hilfslichtquelle und einer feinen Öffnung im rückwärtigen Deckel des Versuchsgefäßes sorgfältig in die Achsenrichtung dieses Rohres justiert, hierauf zwecks Kippens der Apparatur aus den Lagern genommen und nach Zündung der Lampe wieder eingesetzt. Als Plattensorten wurden die hoch-empfindlichen lichthoffreien Perutz, Peroto Braunsiegel bzw. Herzog, Ortho-Isodux benutzt; in einigen Fällen wurden Kontroll-versuche mit rotgrünsensibilisierten Platten vorgenommen.

Ferner stand eine Mollsche selbstregistrierende Mikrophotometeranordnung zur Verfügung, deren Angaben vorläufig aber nur für orientierende Zwecke (Ähnlichkeit im Schwärzungsverlauf zusammengehöriger Linien, Existenz von Linien, die subjektiv nur unsicher wahrgenommen werden u. a. m.) herangezogen wurde. Die Ausmessung der Registrierkurven mit dem Millimetermaßstab gestattet die Ermittlung der Frequenzdifferenzen fast mit der gleichen Genauigkeit wie die Ausmessung der Platte mit dem Mikroskop. Die Eichung der Apparatur auf Intensitätsangaben ist im Gang und wir hoffen, bald über die diesbezüglichen Ergebnisse berichten zu können.

#### Versuchsergebnisse.

Zwecks Kontrolle der erreichten Meßgenauigkeit, der Reproduzierbarkeit und von gegebenenfalls stärkeren Einflüssen der Versuchsbedingungen wurden zunächst einige Substanzen untersucht, die bereits von anderen Autoren ausgemessen worden waren, u. zw. Tetrachlorkohlenstoff, Benzol und Toluol. Es dürfte im jetzigen Stadium dieser Versuchstechnik nicht überflüssig sein, wenn die Ergebnisse auch dieser Beobachtungen im folgenden unter „Vorversuche“ mitgeteilt werden. In den Vorver-

suchen mögen auch die Messungen an Pentan und Aceton, die nicht unmittelbar zu der späteren Reihe gehören, angeführt werden. In den „Hauptversuchen“ werden die Resultate über den Ramaneffekt in Ameisensäure, Essig-, Propion- und Butter- säure, in ihren Äthylestern sowie im Methyl- und Amylester der Essigsäure angegeben.

In allen Fällen wurde die Temperatur der Versuchsflüssigkeit auf 16—18° C gehalten. Die Expositionszeiten betrugen 1—2½ Stunden; die Lampenspannung meist 70 Volt, die Stromstärke 2·8 Amp.

Tabelle 1.

Wellenlängen und Wellenzahlen der erregenden Hg-Linien.

$\lambda$ in A. E. ....	5790·7	5759·6	5460·7	4916·0	4358·3	4347·5	4339·2	4108·1
$\nu' = \frac{1}{\lambda}$ in $\text{cm}^{-1}$	17265	17328	18308	20336	22938	22995	23039	24335
Bezeichnung ..	<i>a</i>	<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>	<i>f</i>	<i>g</i>	<i>h</i>
$\lambda$ in A. E. ....	4077·8	4046·8	3984·0	3906·4	3662·9	3654·8	3650·2	
$\nu' = \frac{1}{\lambda}$ in $\text{cm}^{-1}$	24516	24705	25098	25592	27293	27353	27388	
Bezeichnung ..	<i>i</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	<i>m</i>	<i>o</i>	<i>p</i>	<i>q</i>	

Die Frequenzen der in Betracht kommenden erregenden Quecksilberlinien sind in Tabelle 1 zusammengestellt; im weiteren werden diese Linien in den Tabellen und im Text zur Abkürzung nur mit den beigesetzten Buchstaben genannt. Wird von den nur in vereinzelten Fällen auftretenden sogenannten „antistokesschen“ Linien (die Frequenz des gestreuten Lichtes wird vergrößert, es tritt eine Verschiebung nach kürzeren Wellenlängen ein) abgesehen, so sind es vorwiegend die Linien *k* und *e*, die wegen ihrer großen Intensität zur Erregung der Ramanlinien in Frage kommen. Zwei neu auftretende Linien, die gegen die *k*- und *e*-Linie innerhalb der Versuchsfehler dieselbe Frequenzdifferenz und untereinander ungefähr gleiche Intensität aufweisen, können mit großer Wahrscheinlichkeit als die Äußerung desselben Quantensprunges in den bestrahlten Molekülen angesehen werden. Hinsichtlich der Intensitätsbeurteilung muß dabei auf die Empfindlichkeitsvariation der verwendeten Plattensorten Rücksicht genommen werden: der Empfindlichkeitsabfall insbesondere im Grün ist oft recht störend. Die Zuordnung der Linien wird erschwert, wenn die Linien so schwach sind, daß sie im wenig empfindlichen Teil der Platte nicht mehr oder nur sehr schlecht erkennbar sind; oder wenn die Linien so breit sind, daß die Meßfehler merklich ansteigen; oder endlich, wenn zufällig eine der Linien mit Quecksilberlinien, die meistens stark verbreitert und überexponiert sind, zusammenfällt. In den weiter unten folgenden Tabellen, die

eben wegen der nicht ganz willkürfreien Zuordnung auch das Ausgangsmaterial, also die gemessenen Frequenzen, enthalten, sind Kernfrequenzen, die nur bei einer der beiden Hg-Linien und nicht bei beiden vorkommen, geklammert eingetragen. In allen diesen Tabellen sind jedoch, ebenso wie in Tabelle 1, nicht die Frequenzen selbst, sondern die „Wellenzahlen“

$$\nu' = \frac{1}{\lambda} = \frac{\nu}{c} \text{ cm}^{-1}$$

angegeben.

Die verwendeten Substanzen waren in fast allen Fällen die reinsten bei Kahlbaum erhältlichen.

### Vorversuche.

#### Tetrachlorkohlenstoff (Tabelle 2).

Unter den hier gemessenen Substanzen ist sie die einzige, die antistokesche Linien gibt. Wie man insbesondere aus den Angaben des Mikrophotometers deutlich ersieht, nimmt deren Intensität mit zunehmender Entfernung von der erregenden Linie rasch ab. Tabelle 2 enthält die von W. Wood (l. c.), von P. Pringsheim und B. Rosen<sup>4</sup> und von uns gemessenen Wellenzahlen  $\nu'$  sowie die von uns daraus errechneten Ramanfrequenzen. Die vorhandenen geringfügigen Unterschiede dürfen durch die Verschiedenheiten der verwendeten Spektroskope in Lichtstärke und Auflösungsvermögen sowie der verwendeten Plattensorten zu begründen sein. Die Expositionszeit betrug hier eine Stunde.

Die Quecksilberlinien, insbesondere das blaue Triplet, zeigen eine leichte Verbreiterung nach Rot. Der kontinuierliche Untergrund, der bei der Platte 11 merklich war, verschwand bei einer zweiten Aufnahme, bei der die reinste erhältliche Substanz verwendet wurde; irgendein Unterschied in den Eigenschaften der Ramanlinien beim Übergang von der verunreinigten zur reinst erhältlichen Substanz ergab sich nicht. Die letzte Zeile der Tabelle gibt die gefundenen Ramanfrequenzen  $\nu' = \nu'_0 \mp \nu'_1$ .

#### Benzol (Tabelle 3).

Expositionszeit  $2\frac{3}{4}$  Stunden. Die gestreuten Primärlinien sind sehr stark verbreitert, besonders nach der roten Seite. Der Untergrund ist im Blaugrün schwach vorhanden. Eine der Linien (mit *M* bezeichnet) ist nur im Mikrophotometer deutlich zu erkennen; manche der angegebenen Linien lassen sich mehreren Primärlinien zuordnen, was durch die Buchstaben in eckigen Klammern angedeutet ist. Wieder stimmen die Angaben von Wood sowie von Pringsheim und Rosen in allem wesentlichen mit den unsrigen überein. Jedoch besteht ein erwähnenswerter Unterschied. Die anderen Autoren finden

<sup>4</sup> P. Pringsheim, B. Rosen, Zeitschr. Physik, 50, 1928, S. 741.

Tabelle 2.  
Tetrachlorkohlenstoff,  $\text{CCl}_4$ , Pl. 11.

$\nu'$	W.			Pr. R.			D. K.			W.			Pr. R.			D. K.		
	$\nu'_1$	$\nu'_1$	$I$	$\nu'_1$	$I$	$I$	$\nu'_1$	$\nu$	$\nu$	$\nu'_1$	$\nu$	$\nu'_1$	$I$	$I$	$I$	$Zuordnung$		
—	—	—	—	25026	00	$k + 321$	22682	22679	1	—	—	—	—	—	—	—		
—	—	—	—	24926	00	$k + 221$	22624	22621	5	—	—	—	—	—	—	$e - 318$		
24491	24485	00	24490	1	$k - 215$	22583	22577	1	—	—	—	—	—	—	—	—		
24393	24391	2	24391	3	$k - 314$	22539	22542	1	—	—	—	—	—	—	—	—		
—	24299	0	—	—	—	22481	22478	5	—	—	—	—	—	—	—	$e - 458$		
24249	24247	3	24244	3	$k - 461$	22178	22177	5	—	—	—	—	—	—	—	—		
—	24202	0	24204	2	$i - 312$	22148	22140	5	—	—	—	—	—	—	—	$e - 778$		
24061	24060	1	24058	00	$i - 462$	—	21398	2 br.	—	—	—	—	—	—	—	—		
23949	23949	3	23930	s. br. 1	$k - 775$	—	18771	1	—	—	—	—	—	—	—	—		
23919	23921	3	—	—	—	—	18640	3	—	—	—	—	—	—	—	—		
—	23740	1	23396	—	—	—	18252	2	—	—	—	—	—	—	—	$c - 220$		
23398	23400	3	23396	1	$e + 458$	—	18099	2	—	—	—	—	—	—	—	$c - 308 [\text{Hg}]$		
23252	23252	4	23252	2	$e + 314$	—	17997	3	—	—	—	—	—	—	—	$c - 457$		
23156	23157	4	23198	2	$e + 220$	—	17852	3	—	—	—	—	—	—	—	—		
22779	—	—	—	—	—	—	17552	2	—	—	—	—	—	—	—	—		
22720	22720	4	22720	4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—		
						$e - 218$												

Ergebnis  $\nu'$ 

219 (4); 316 (4); 459 (4); 777 (sehr breit, 1).

Tabelle 3.  
Benzol, C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, Pl. 26.

W.	Pr. R.			D. K.			W.	Pr. R.			W.	D. K.			
	v' <sub>1</sub>	I	v' <sub>1</sub>	I	v' <sub>1</sub>	I		v' <sub>1</sub>	I	v' <sub>1</sub>	I	v' <sub>1</sub>	I	Zuordnung	
24438	—	—	24441	2	q — 2947	—	—	—	—	22536	1/2 br.	m — 3056			
—	—	—	23406	1	p — 2947	22332	22322	3	22333	4	e — 605				
24332	—	—	—	—	—	22090	22070	2	22088	2	e — 850				
24295	24287	1	24294	5 br.	p — 3059	22051	22035	1	22045	1	g — 994 [i]				
24249	—	1	—	—	—	22010	21997	2	22003	2	f — 992				
24233	24228	1	24231	1 br.	o — 3061	21958	—	—	—	—	—	—	—	—	
24102	—	—	24099	3	k — 606	21944	21940	4	21939	10	e — 999				
23932	—	—	—	—	—	—	21755	3	21748	5	k — 2957 [e]				
23912	—	—	—	—	—	21645	21642	4	21648	8 br.	k — 3057				
23914	—	—	—	—	—	—	21575	0	—	—	—	—	—	—	
23857	—	—	23859	1/2	k — 846	—	21521	0	21518	00	f — 1477				
23714	23713	3	23707	7	k — 998	21465	21456	2	21453	3 br.	e — 1485 [i, g]				
23529	23520	2	23522	3	k — 1183	21354	21340	2	21332	2					
23346	—	—	23340	1/2 br.	h — 995 [i]	21330	—	—	21342	3 br.	e — 1596				
23126	23120	1	—	—	—	—	—	—	19995 M	—	e — 2943				
23103	23100	0	—	—	—	19877	19880	3	19882	4	e — 3056				
—	—	—	22656	1/2 br.	m — 2926	—	—	—	17705	2	c — 603				

Ergebnis v'

605 (4), 848 (2), 995 (10), (1183) (3), (1481) (3 br.), (1596) (3 br.), 2944 (5), 3058 (8 br.).

Tabelle 4.  
Toluol,  $C_6H_5CH_3$ , Pl. 27 und 28.

$\nu'_1$	Pr. R.	D. K.			Pr. R.	D. K.		
		$\nu'_1$	$I$	Zuordnung		$\nu'_1$	$I$	Zuordnung
—	—	24472	0	$q - 2916$	22203	0	22214	$f - 781$
—	—	24437	0	$p - 2916$	22148	4	4	$e - 780$
—	—	24411	0	$q - 2977$	22040	0	—	—
—	—	24308	2	$p - 3045 [o, l, i]$	21994	0	—	—
—	—	24237	1 br.	$o - 3055$	21977	0	—	—
—	—	24187	1	$k - 518$	21935	5	4	$e - 997$
—	—	24090	$1/2$ br.	$k - 615 [l]$	21905	3	1	$e - 1026$
23929	1	23922	2	$k - 783$	—	—	$1/2$ br.	$f - 1151$
23710	2	23697	4	$k - 1008$	21790	4	21844	$e - 1147 [k, f]$
23685	1	23676	2	$k - 1029$	21725	3	3	$e - 1201 [k]$
—	—	23548	0	$k - 1157 [h]$	21651	5	5 br.	$k - 3045 [g]$
23518	0	—	—	—	21564	2	$1/2$ br.	$e - 1375$
23500	1	23492	2	$k - 1213 [l, i]$	—	—	$1/3$ s. br.	?
23334	1	23328	1	$k - 1377 [h]$	21360	3	21344	$e - 1594 [h]$
23317	00	—	—	—	21338	3	2 br.	$e - 2918 [f]$
—	—	23174	1	$h - 1161$	20029	2	$1/2$ br.	$e - 2981$
23100	2	23102	$1/2$	$k - 1603$	—	—	0	$e - 3049 [Hg]$
22725	3	22724	$4$	$e - 214 [h]$	19886	3	1 hr.	?
—	—	22599	00	$m - 2993$	—	—	1	—
22417	2	22422	2	$e - 516 [g]$	18100	3	18100	1
22311	2	22323	2	$e - 615$	17800	2	17780	$1/2$
22258	00	—	—	—	17696	2	17682	$1/2$
Ergebnis $\nu'$	211 (4), 517 (2), 619 (2), 781 (4), 1002 (4), 1154 (1), 1207 (3), 1376 (1 br.), 1599 (2 br.), 2917 (0 br.) 2984 (0), 3048 (5 br.)							

in der Nähe von 3000 nur eine Ramanlinie, während wir deren zwei angeben; diese Zuordnung scheint uns gesichert durch die zwei Linien 24441 und 24406, von denen Wood nur eine, Pringsheim-Rosen keine fanden, während sie auf unseren Aufnahmen wiederholt vollkommen deutlich zum Vorschein kommen. Daß diese Linien etwa von der  $k$ -Linie so kräftig erregt würden, ohne daß sie neben der  $e$ -Linie auftreten, erscheint unwahrscheinlich. Und die neue Ramanfrequenz fügt sich auch sonst zwanglos in das Zahlenmaterial und scheint insbesondere notwendig zur Erklärung der starken Linie mit  $v_1' = 21748$ . Im Hinblick darauf, daß man die Wellenzahl um 3000 der C-H-Bindung zuzuschreiben pflegt und im Hinblick auf den meist als völlig symmetrisch angenommenen Bau des Benzolmoleküls scheint diese Doppellinie von Interesse.

### Toluol (Tabelle 4).

Die angegebenen Wellenzahlen sind an zwei Platten gefunden, von denen die eine mit Pinaflavol und Pinacyanol rot-grün sensibilisiert wurde. Expositionsduer 1½ Stunden. Gegenüber den Angaben von Pringsheim-Rosen sind eine Anzahl Linien im Violett neu. Der kontinuierliche Untergrund tritt nur schwach auf. Die Primärlinien sind kräftig nach Rot verbreitert. Zwei der gemessenen Frequenzen blieben ungeklärt bezüglich ihrer Zuordnung.

### Aceton (Tabelle 5).

Expositionszeit 2 Stunden. Der Untergrund ist ein wenig stärker entwickelt als bei den vorhergehenden Substanzen. Die Primärlinien zwar stark verbreitert, die Schwärzung aber merklich geringer. Eine Linie bleibt ungeklärt, einige andere sind nur einmal vertreten. Unter diesen ist die (mit Ausnahme von Pentan) in allen Spektren wiederkehrende Linie bei 21234 besonders zu erwähnen. Wird sie *e* zugeschrieben, so ergibt sich eine Wellenzahl um 1700 für die zugehörige Ramanlinie. Eine

Tabelle 5.

### Aceton, $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ , Pl. 22.

solche von  $k$  erregte Linie würde den Wert von etwa 23000 haben und würde daher zwischen die starken Hg-Linien  $g$  und  $f$  zu liegen kommen und nicht bemerkbar sein. Das Nichterscheinen dieser Linie ist also mindestens kein Widerspruch mit der getroffenen Zuordnung. Dagegen ist in anderen Fällen nicht immer der Grund einzusehen, warum irgendeine Linie wohl als Trabant der einen, nicht aber der anderen Primärlinie erscheint; es sind daher die Zuordnungen in solchen Fällen nur mit Vorsicht aufzunehmen.

### Pentan (Tabelle 6).

Die Hoffnung, wegen des verhältnismäßig einfachen Baues dieser Substanz ein einfaches und leicht deutbares Spektrum zu erhalten, hat sich nicht erfüllt; vielleicht trägt die Anwesenheit von Homologen und Isomeren daran die Schuld. Die Platte zeigt merklichen Untergrund und kräftig verbreiterte Primärlinien. Die Mehrzahl der Ramanlinien ist nur schwach und daher im Blaugrünen, wo Untergrund und Plattenunempfindlichkeit zusammenwirken, nicht zu erkennen; es ist daher eine größere Zahl von Linien bezüglich der Zuordnung offen gelassen worden, zumal es uns für die späteren Zwecke hauptsächlich auf die Lage der starken Linien ankam. Die Ramanfrequenzen  $\nu' = 1450, 2862$  und  $2923$  sind auf dieser Platte in einer Stärke vertreten, wie sonst auf keiner anderen, obwohl die Expositionszeit ebenso wie bei den Hauptversuchen  $2\frac{1}{2}$  Stunden betrug.

Tabelle 6.

### Pentan, $C_5H_{12}$ , Pl. 46.

$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung
24484	3	$p - 2869$	23563	$\frac{1}{2}$	?	21984	1	?
24458	3	$q - 2930$	23529	$\frac{1}{2}$	?	21910	$\frac{1}{2}$	$e - 1028$
24426	4	$p' - 2927 [o]$	23462	$\frac{1}{2}$	?	21850	6	$k - 2855$
24397	2	?	23360	$\frac{1}{2}$	?	21795	5 s.br.	$k - 2910$
24246	00	$k - 459$	23250	4	$k - 1455$	21658	3	$i - 2858$
23949	1	$k - 756$	22535	1	?	21588	2	$i - 2928$
23918	1	$k - 787$	22483	1	$e - 455$	21494	4	$e - 1444$
23874	$\frac{1}{2}$	?	22181	2	$e - 757$	20070	3	$e - 2868 [Hg]$
23791	$\frac{1}{2}$	$k - 914$	22148	1	$e - 790$	20016	3 s.br.	$e - 2922$
23671	$\frac{1}{2}$	$k - 1034$	22031	1	$e - 907$			
Ergebnis $\nu'$		457 (1); 756 (2); 788 (1); 911 (1); 1031 ( $\frac{1}{2}$ ); 1450 (4); 2862 (6); 2923 (4 s. br.).						

### Die Hauptversuche.

#### Amiensäure (Tabelle 7).

Expositionszeit  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Bei der ersten mit der frisch bezogenen Substanz hergestellten Aufnahme bildete sich ein

sehr starker Untergrund aus, der das Erkennen der Linien außerordentlich erschwert. Durch zweimaliges Ausfrieren gelang es, den Untergrund zwar nicht zum Verschwinden zu bringen, aber doch merklich in der Intensität herabzusetzen. Offenbar ist Wassergehalt das Störende. An der Lage, Zahl und relativen Intensität der Linien wurde dadurch, soweit erkennbar, nichts geändert. Auch die Verbreiterung der Primärlinien nach Rot scheint ungeändert zu bleiben. Das Ramanspektrum ist linienarm, fast alle Linien sind verwaschen. An der Stelle 24480—24420, an der sonst zwei oder drei deutlich getrennte Linien zu erkennen sind, ist nur mehr eine sehr breite zu vermerken.

Tabelle 7.

### Essigsäure (Tabelle 8).

Bezüglich des Untergrundes gilt das gleiche wie im vorhergehenden Fall; nach mehrfachem Umfrieren ging der Untergrund stark zurück, ohne daß am Ramanbefund, abgesehen von der besseren Erkennbarkeit der Linien, etwas geändert worden wäre. Expositionszeit  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Vier Linien, von denen allerdings drei äußerst schwach und vielleicht nicht reell sind, konnten nicht zugeordnet werden. Bemerkenswert ist das starke

Tabelle 8.

Hervortreten der Ramanlinie  $\nu' = 890$ , die bei der Ameisensäure überhaupt fehlt; auffallend ist ferner, daß die Linie 2935, die in den meisten anderen Fällen entweder doppelt oder doch diffus erscheint, hier einfach und ausnahmsweise scharf auftritt, und daß auch alle anderen Linien merklich weniger diffus sind.

### Propionsäure (Tabelle 9).

Expositionszeit 2½ Stunden. Starker Untergrund im Blau-grün, starke Verbreiterung der „unmodifizierten“ Primärlinien nach Rot.  $v_1' = e - 1069 = 21869$  dürfte wegen dieses Untergrundes nicht erkennbar sein;  $v_1' = k - 1656 = 23049$  fällt wieder in die Verbreiterung der Primärlinie  $g$ .

Tabelle 9.

## Propionsäure, $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$ , Pl. 37.

Außer den Frequenzen bei 2960 ist nur die Ramanlinie 840 kräftig vertreten. Die Linien um 1440 und 2960 erscheinen gespalten.

Tabelle 10.

### Buttersäure, $C_3H_7COOH$ , Pl. 38.

## Buttersäure (Tabelle 10).

Expositionszeit 2½ Stunden; starker Untergrund im Blau-grün und starke Verbreiterung der gestreuten Primärlinien. Zwei Frequenzen bleiben ungeklärt; die Ramanlinien bei 480, 860, 1070, 1440 erscheinen doppelt, u. zw. in ungefähr gleichem Abstand; auch 2940 ist doppelt, jedoch ist zum Unterschied gegen den vorhergehenden Fall eine Linie mit kleinerer Frequenz hinzugereten.

## Ameisensaures Äthyl (Tabelle 11).

Expositionszeit 1½ Stunden; Untergrund und Verbreiterung sind wieder vorhanden. Gegenüber der Ameisensäure selbst sind die Ramanlinien auffallend wenig diffus. 2950 erscheint

Tabelle 11.

Ameisensaures Äthyl,  $\text{HCOOC}_2\text{H}_5$ , Pl. 18.

$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung
24451	1 br.	$q$ —2937	22677	0 br.	$m$ —2915	21738	3	$k$ —2967
24414	1 br.	$p$ —2939 [ $q$ ]	22165	00	$l$ —2933 [ $f$ ]	21568	1 br.	$i$ —2948
23858	$\frac{1}{2}$	$k$ —847	22106	1	$e$ —832	21493	1 br.	$e$ —1445
23688	0	$k$ —1017 [ $i$ ]	21952	0	$e$ —986	21228	$\frac{1}{2}$ br.	$e$ —1710
23617	0	$k$ —1088	21839	$\frac{1}{2}$	$e$ —1099	19996	$\frac{1}{2}$ br.	$e$ —2942
23263	$\frac{1}{2}$ br.	$k$ —1442	21776	3	$k$ —2929	19961	$\frac{1}{2}$ br.	$e$ —2977
Ergebnis $\nu'$		840 (1); 1001 (0); 1094 ( $\frac{1}{2}$ ); 1444 (1 br.); (1710) ( $\frac{1}{2}$ br.); 2953 (3); 2972 (3).						

in zwei relativ scharfe Linien gespalten. Die Linien um 1400 und 1700 sind deutlich nach höheren Frequenzen verschoben, wie in allen folgenden Estern. Die Linie bei 840 ist bei der Veresterung neu entstanden.

## Essigsäures Methyl (Tabelle 12).

Expositionszeit 2½ Stunden. Starker Untergrund; kräftige, aber verhältnismäßig lichtschwache Verbreiterung der Primärlinien. Das blaue Hg-Triplet erscheint z. B. trotz der langen Expositionszeit getrennt, hat aber nach der roten Seite hin einen angehängten, im Roten scharf abschneidenden Schatten von fast der gleichen Breite wie das Triplet selbst. Abgesehen von kleinen Verschiebungen und abgesehen von der Verdopplung der Ramanlinie bei 2940 ist das Ramanspektrum identisch mit dem der Essigsäure selbst; auch die relativen Intensitäten der Linien sind ähnlich. Die Linie 1720 erscheint zum erstenmal scharf und bleibt es auch in den folgenden Estern. Eine sehr schwache Frequenz  $\nu'_1$  bleibt ungeklärt.

Tabelle 12.

Essigsaures Methyl,  $\text{CH}_3\text{COOCH}_3$ , Pl. 44.

$\nu'$	$I$	Zuordnung	$\nu'$	$I$	Zuordnung	$\nu'$	$I$	Zuordnung
24446	4	$q-1942$	23259	1 br.	$k-1446$	21774	3	$e-2931$
24406	2	$p-2947$	22639	00	$m-2953$	21689	$1/2$	$i-2827$
24355	0	$o-2937$	22508	$1/2$	$e-430$	21585	$1/2$	$i-2931$
24269	0 br.	$k-436$	22302	2	$e-636$	21497	$1/2$ br.	$e-1441$
24069	2	$k-640$	22093	2	$e-845$	21206	1	$e-1732$
23862	3	$k-843$	22009	00	?	19995	1 br.	$e-2943$
23671	1	$i-845$	21860	$1/2$ br.	$k-2845$	19901	$1/2$	$d-435$ [Hg]
Ergebnis $\nu'$	434 ( $1/2$ ); 638 (2); 845 (3); 1443 (1 br.); 1732 (1); 2840 ( $1/2$ br.); 2939 (3 br.).							

## Essigsaures Äthyl (Tabelle 13).

Expositionszeit  $2\frac{1}{2}$  Stunden; die Platte ist merklich klarer als die aller anderen Ester. Die gestreuten Primärlinien sind trotzdem sehr stark verbreitert und überexponiert. Die Ramanlinien bei  $\nu' = 381, 637, 852$  sind sehr intensiv vertreten.

Tabelle 13.

Essigsaures Äthyl,  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Pl. 16.

$\nu'$	$I$	Zuordnung	$\nu'$	$I$	Zuordnung	$\nu'$	$I$	Zuordnung
24451	3	$q-2937$	23254	3 br.	$k-1451$	21851	2	$e-1087$
24412	3	$p-2943$	22558	4	$e-380$	21784	5	$k-2921$
24070	1	$k-635$	22300	4	$e-638$	21745	3	$k-2960$
23855	1	$k-850$	22146	$1/2$	$l-2952$ [f]	21599	3	$i-2917$ [g]
23774	0 br.	$k-931$	22085	3	$e-853$ [g, l]	21504	3	$e-1434$
23703	0 br.	$k-1002$ [h]	21992	0 br.	$e-946$ [f]	21214	2	$e-1724$
23654	$1/2$	$k-1051$ [i, l]	21928	0 br.	$e-1010$	19998	3 br.	$e-2940$
23592	$1/2$	$k-1113$	21900	0 br.	$e-1038$	19954	1	$d-382$
Ergebnis $\nu'$	381 (4); 637 (4); 852 (3); 938 (0 br.); 1005 (0 br.); 1044 (0 br.); 1100 (2); 1442 (3 br.); (1724) (2); 2921 (5); 2960 (3).							

## Essigsaures Amyl (Tabelle 14).

Expositionszeit  $2\frac{1}{4}$  Stunden. Untergrund mittelstark, Linienvbreiterung wie in den anderen Fällen. Eine Zuordnung bleibt fraglich.

Die Hg-Linie bei 20061 tritt hier viel stärker hervor als die benachbarte Hg-Linie 19890, die im Quecksilberspektrum die intensivste ist; daraus wurde das Recht abgeleitet, ihr eine Ramanlinie zuzuordnen. Die bei etwa 400 gelegene Ramanlinie,

Tabelle 14.

Essigsäures Amyl,  $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$ , Pl. 34.

$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung
24453	3	$q-2935$	23250	2 br.	$k-1455$	21602	00	$i-2914$
24423	3	$p-2931 [o]$	22307	$1/2$ br.	$e-631$	21484	2 br.	$e-1454$
24071	$1/2$	$k-634$	22177	0	$e-761$	21216	1	$e-1722$
23940	0	$k-765$	22125	0	$e-813$	20061	3	$e-2877 [\text{Hg}]$
23886	$1/2$	$k-819$	21980	0	$e-958$	19997	3	$e-2941$
23804	$1/2$	?	21840	3	$k-2865 [e]$			
23754	0	$k-951$	21776	3	$k-2929 [e]$			
23582	0	$k-1123 [i]$	21650	00	$i-2866$			
Ergebnis $\nu'$		632 ( $1/2$ ); 763 (0); 816 ( $1/2$ ); 954 ( $1/2$ ); (1123) (0); (1169) (0); 1454 (2 br.); (1722) ( $1/2$ ); 2870 (3); 2934 (3).						

die in den beiden anderen Essigestern auftritt, fehlt hier. Dagegen ist der Trabant der Linie 2940 gleichfalls nach kleineren Wellenzahlen verschoben.

## Propionsäures Äthyl (Tabelle 15).

Expositionszeit  $2\frac{1}{2}$  Stunden. Starker Untergrund, kräftige und lichtstarke Verbreiterung der Primärlinien.

Tabelle 15.

Propionsäures Äthyl,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{COOC}_2\text{H}_5$ , Pl. 41.

$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung
24453	2 br.	$q-2935$	23613	0	$k-1092$	22951	0 br.	$e-987$
24412	3 br.	$p-2941 [q]$	23252	1 br.	$k-1453$	21770	4s. br.	$k-2935$
24313	00	$o-2979$	22571	2	$e-367$	21730	4	$k-2975$
23924	00	$k-781$	22327	0	$e-611$	21492	2 br.	$e-1446$
23848	$1/2$	$k-857$	22165	00	$e-773$	21219	1	$e-1719$
23714	0	$k-991$	22084	2	$e-854$	20003	1 br.	$e-2935$
Ergebnis $\nu'$		(367) (2); (611) (0); 778 (00); 855 (2); 989 (0 br.); (1092) (0); 1450 (2 br.); (1719) (1); 2936 (3 br.); 2977 (3).						

Die Ähnlichkeit des Ramanspektrums mit dem des essigsäuren Äthyls ist unverkennbar; die kleinen Frequenzen erscheinen ein wenig nach noch kleineren Werten verschoben. Gegenüber der Propionsäure selbst ist diese Verschiebung merklich größer, während das übrige Spektrum fast identisch ist.

## Buttersaures Äthyl (Tabelle 16).

Expositionszeit 2½ Stunden. Etwas schwächerer Untergrund bei gleichartiger Verbreiterung der Primärlinien. Zwei Linien bleiben ungeklärt. Die Linie  $\nu'_1 = k - 385 = 24320$  wird von der Hg—h-Linie verdeckt; dagegen fehlt die Linie  $k - 604$  ohne ersichtlichen Grund. So wie beim Übergang von Propion- zu Buttersäure einerseits die Linie bei 440 gespalten, anderseits der Trabant von 2940 von der größeren nach der kleineren Frequenz rückt, so ist dies auch hier der Fall. An Stelle der übrigen gespaltenen Linien treten hier stark verbreiterte Linien auf.

Tabelle 16.

Buttersaures Äthyl,  $C_3H_7COOC_2H_5$ , Pl. 42.

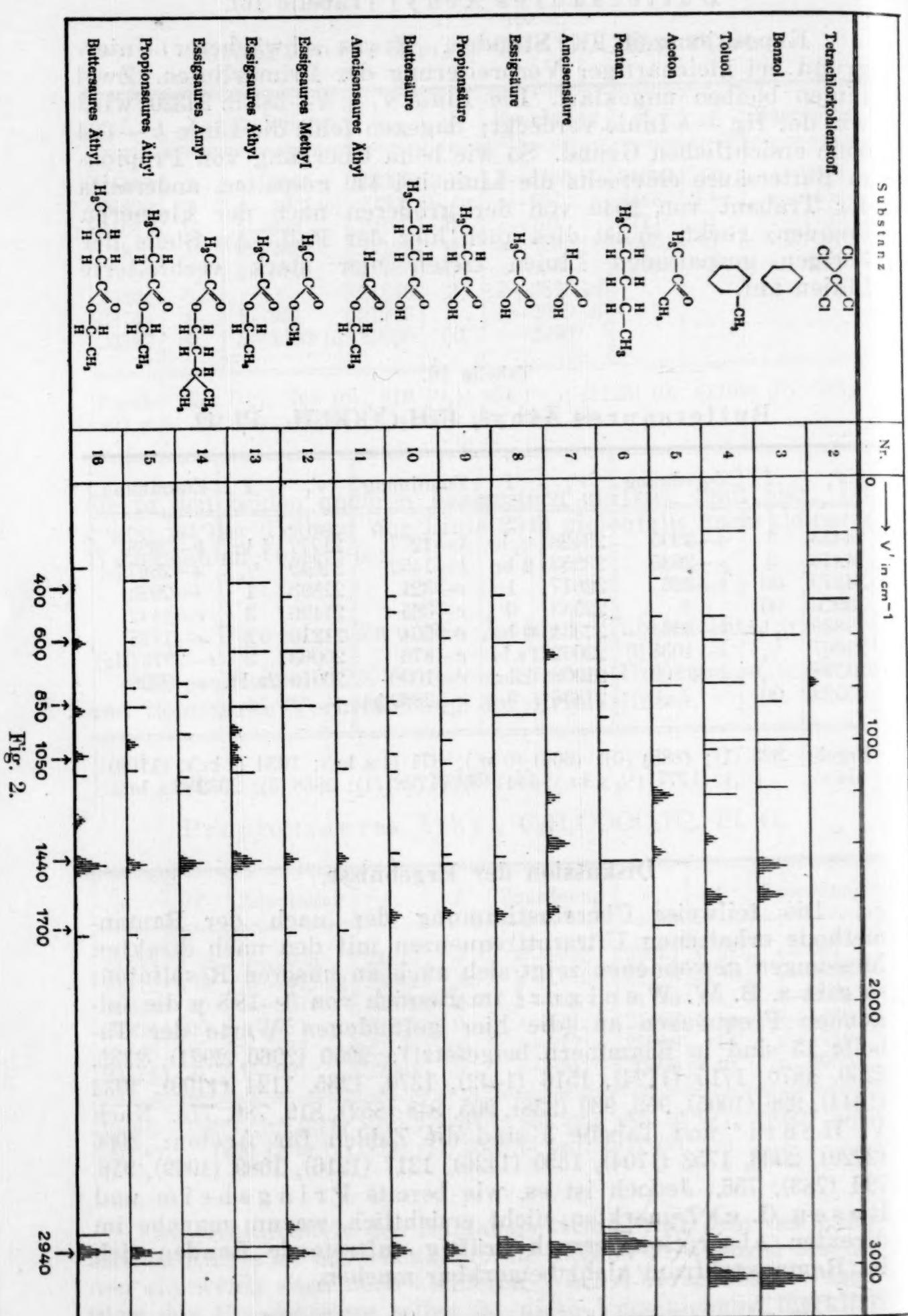
$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung	$\nu'_1$	$I$	Zuordnung
24453	3	$q - 2935$	23428	$\frac{1}{2}$ br.	$k - 1277$	21777	4 br.	$k - 2928$
24418	3	$p - 2935$	23253	2 br.	$k - 1452$	21649	$\frac{1}{2}$	$i - 2867 [e]$
24379	00	$k - 326$	22617	1	$e - 321$	21593	1	$i - 2923$
23926	00	?	22553	0	$e - 385$	21496	3	$e - 1442$
23839	$\frac{1}{2}$ br.	$k - 866$	22334	0 br.	$e - 604$	21210	1	$e - 1728$
23667	$\frac{1}{2}$	$k - 1038 [l]$	22062	1 s. br.	$e - 876$	20063	2	$e - 2875 [Hg]$
23599	$\frac{1}{2}$	$k - 1106$	21908	1 br.	$e - 1030$	20010	2 s. br.	$e - 2928$
23522	00	?	21836	3	$k - 2869 [e]$			
Ergebnis $\nu'$		323 (1); (385) (0); (604) (0 br.); 871 (1 s. br.); 1034 (1 br.); (1106) ( $\frac{1}{2}$ ); (1277) ( $\frac{1}{2}$ , s. br.); 1447 (3); (1728) (1); 2868 (3); 2932 (3 s. br.).						

## Diskussion der Ergebnisse.

Die teilweise Übereinstimmung der nach der Ramanmethode erhaltenen Ultrarotfrequenzen mit den nach direkten Messungen gewonnenen zeigt sich auch an unseren Resultaten; so gibt z. B. W. Weniger<sup>5</sup> im Bereich von 3—188  $\mu$  die folgenden Frequenzen an (die hier gefundenen Werte der Tabelle 13 sind in Klammern beigesetzt): 2900 (2960, 2921), 2335, 2250, 1870, 1710 (1724), 1516 (1442), 1370, 1235, 1124 (1100), 1032 (1044), 996 (1005), 953, 930 (938), 905, 848 (852), 819, 786, 774. Nach V. Henri<sup>6</sup> und Tabelle 5 sind die Zahlen für Aceton: 3066 (2920), 2033, 1753 (1704), 1350 (1426), 1217 (1216), 1089 (1069), 916, 790 (783), 756. Jedoch ist es, wie bereits Pringsheim und Rosen (l. c.) bemerkten, nicht ersichtlich, warum manche im direkten Absorptionsversuch kräftig auftretende Banden sich im Ramanspektrum nicht bemerkbar machen.

<sup>5</sup> W. Weniger, Phys. Rev. 31, 1910, S. 388.

<sup>6</sup> V. Henri, Etudes de Photochimie, Paris 1919.



Die Resultate der in den Tabellen 2—16 wiedergegebenen Beobachtungen sind graphisch in Fig. 2 zusammengefaßt. Zu jeder der gemessenen Substanzen, deren Name, Strukturformel und Tabellennummer am Zeilenbeginn stehen, ist die Lage der gefundenen Ramanlinien entlang der Skala der Wellenzahlen  $\nu'$  eingetragen. Die Höhe der Linien ist ein ungefähres Maß ihrer subjektiv aus der Linienschwärzung geschätzten Intensität, wobei aus Darstellungsgründen Intensitäten unter 1 einsseitig, ober 5 anderseits nicht mehr unterschieden sind.

Werden im Innern eines Moleküls 2 Atome oder Atomgruppen durch irgendwelche Kräfte in eine gegenseitige Ruhelage gezwungen, so können sie um diese Ruhelage Schwingungen ausführen. Ist die rücktreibende Kraft der Elongation  $\xi$  proportional, also  $f \cdot \xi$ , dann tritt eine harmonische Schwingung der Grundfrequenz

$$\omega_0 = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} \quad (1)$$

auf, worin  $\mu$ , die sogenannte „reduzierte Masse“, aus den Massen  $m_1$  und  $m_2$  der gegeneinander schwingenden Systeme nach

$$\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}$$

zu rechnen ist. Ist die rücktreibende Kraft nicht einfach proportional mit  $\xi$ , so treten unharmonische Schwingungen auf, wobei obiger Ausdruck für die mechanische Schwingungsfrequenz nur für unendlich kleine Amplituden gilt. Die Energie eines solchen Oszillators im  $n$ -ten Quantenzustand ist gegeben durch

$$W_n = n \hbar \omega_0 (1 - \beta n + \dots),$$

worin  $\beta$  eine Korrektionsgröße ist, die die Abweichung von der einfachen Schwingung berücksichtigt und von der Art der Atombindung abhängen wird. Für  $\beta = 0$ , nur dieser Fall soll für die folgende Näherungsüberlegung verwendet werden, schreitet die Oszillationsenergie um ganzzahlige Vielfache von  $\hbar \omega_0$  vor.

Die vom Molekül dem einfallenden Lichtquant  $\hbar \nu_0$  entzogene Energie  $\hbar \nu$  soll nach dem in der Einleitung Gesagten auf die Anregung solcher Kernschwingungen verwendet werden. Dann ist, wenn man von antistokesschen Linien absieht,

$$\hbar \nu = \hbar \omega_0 (n + m) - \hbar \omega_0 n = \hbar m \omega_0 \quad (2)$$

wenn das System von dem  $n$ -ten in den  $(m + n)$ -ten Quantenzustand gehoben wird. Die Wellenzahlen  $\nu'$  der Ramanlinien wären also durch

$$\nu' = \frac{m}{c} \cdot \omega_0$$

( $c$  = Lichtgeschwindigkeit) den mechanischen Grundfrequenzen

proportional, wobei  $m$  eine ganze Zahl ist, deren kleinster Wert 1 ist und im Falle von Flüssigkeiten wohl hauptsächlich in Betracht kommen dürfte.

Denkt man sich also die Atome etwa durch Federn verbunden, so würden deren rücktreibende Kräfte  $f \cdot \xi$  den Bindungskräften entsprechen, denen entgegen man z. B. bei einer Dissoziation des Moleküls die Trennungsarbeit zu verrichten hat. Nach diesen einfachen — und sehr wahrscheinlich zu einfachen — Vorstellungen würde die Lage der Ramanlinien bei richtiger Zuordnung zu den entsprechenden, im zugehörigen Molekül vorhandenen Bindungen ein anschauliches Bild über deren Veränderungen, bei Änderungen des Gesamtsystems abgeben. Der erste Blick auf die Fig. 2 läßt auch schon Regelmäßigkeiten entdecken und es scheint zunächst leicht und vielversprechend, diese Deutung zu versuchen.

Solche Zuordnungen von Ramanfrequenzen zu bestimmten Bindungstypen wurden auch schon von anderer Seite vorgenommen. Im Bereiche organischer Substanzen haben z. B. Pringsheim und Rosen (l. c.) die Liniengruppe  $\nu \simeq 3000 \text{ cm}^{-1}$  der C-H-Bindung zugeschrieben; in der Tat führt, wie kürzlich z. B. wieder J. W. Ellis<sup>7</sup> zeigte, diese Frequenz auch zu einem Wert der Bildungenergie, der mit thermochemischen Erfahrungen in ungefährer Übereinstimmung steht. Ferner haben S. Venkateswaran und A. Karl<sup>8</sup> aus ihren Versuchen an Alkoholen geschlossen, daß die Linie mit  $\nu \simeq 1430$  „durch die O-H-Gruppe verursacht sei, weil sie in allen Alkoholen und Säuren erscheint“.

Unser etwas umfangreicheres Material zeigt, daß sich derartige Zuordnungen im allgemeinen nicht widerspruchsfrei vornehmen lassen. Unverbindlich für die spätere Stellungnahme, zu der wir nach Abschluß der im Gange befindlichen Fortsetzung unserer Versuche gelangen werden, sei hierüber unter aller Reserve das folgende ausgeführt: Für eine erste Orientierung lassen sich an den untersuchten organischen Substanzen etwa sieben Hauptgruppen unterscheiden, die sich, sei es verschoben, sei es diffus oder doppelt, immer wieder einstellen. Sie seien im weiteren der Reihe nach besprochen.

Die Liniengruppe 2940 ist nach fremden und eigenen Versuchen nur vorhanden, wenn das Molekül eine C-H-Bindung enthält. Einen eindeutigen Zusammenhang zwischen den neben 2940 häufig auftretenden Trabanten, die bald rechts, bald links von ihr liegen, haben wir nicht gefunden. Im Gegensatz zu anderen Autoren finden wir aber auch bei Benzol (3) eine Doppellinie. Wird, wie dies im allgemeinen angenommen wird, 2940 (bzw. 3050) der C-H-Bindung zugeschrieben, dann steht dieser Befund in einem Widerspruch mit der üblichen Anschauung von der völligen Symmetrie des Benzols.

<sup>7</sup> J. W. Ellis, Phys. Rev. 33, 1929, S. 27.

<sup>8</sup> S. Venkateswaran, A. Karl, Zeitschr. f. phys. Chemie, Bd. 1, 1929, S. 466.

Die Liniengruppe 1700 ist gut gekennzeichnet dadurch, daß sie in den Säuren diffus, in den Estern und in Aceton relativ scharf und in den letzteren Fällen deutlich verschoben erscheint von 1650 nach 1720; die Gleichartigkeit in der Wirkung der Veresterung verschiedener Säuren legt die Vermutung nahe, daß diese Linie mit der  $C=O$ -Doppelbindung zusammenhängt. Dem entspricht ihr Auftreten bei Aceton (5). Ein Widerspruch jedoch ergibt sich, wenn man die bei Benzol (3), Toluol (4) sowie Xylol (Pringsheim und Rosen sowie Bleeker, l. c.) vorhandene Linie bei 1600 zur selben Gruppe zählt; ein Widerspruch ergibt sich ferner durch das Auftreten derselben Linie bei Allylalkohol (Venkateswaran, l. c.), es sei denn, daß die Doppelbindung  $C=C$  äquivalent mit  $C=O$  angenommen wird. Jedoch ist nach thermochemischen Daten die Spaltungsarbeit für  $C=O$  merklich größer als für  $C=C$ ; sie ist aber auch mehr als doppelt so groß wie für C-H, so daß die Lage der zugehörigen Ramanlinien bei kleineren Frequenzen als 2950 überhaupt unwahrscheinlich wird.

Die Liniengruppe 1440 wurde, wie bereits erwähnt, von anderer Seite der O-H-Bindung zugeschrieben. Allerdings tritt sie in allen Alkoholen auf; nach unseren Versuchen auch in allen Säuren (7—10). Da sie aber auch in den O-H-freien Estern (11—16) vorkommt und beim Übergang vom Methyl-ester (12) zum Aceton (5) unverändert bleibt, in Pentan (6) an Schärfe und Stärke — soweit ein Intensitätsvergleich zulässig ist — noch gewinnt, so scheint uns diese Deutung abzulehnen zu sein, wenngleich wir keine bessere an ihre Stelle setzen können. Am ehesten noch scheint es angängig, sie ebenso wie die Gruppe 2940, zu deren Frequenz sie im ungefähren Verhältnis 1:2 steht, der C-H-Bindung zuzuordnen; wobei allerdings die merklichen Verschiebungen von Benzol (2) zu Toluol (3) und von Ameisensäure (7) zu Essigsäure (8), die in 2940 kein Analogon haben, sowie ihr Fehlen bei den von Pringsheim-Rosen untersuchten H-haltigen Halogenderivaten aufklärungsbedürftig bleiben.

Die Liniengruppe 1050 ist in der aromatischen Reihe mit dem Wert 1000 bei Benzol (3), Toluol (4), Xylol (Bleeker, l. c.) und Monochlorbenzol (Pringsheim-Rosen) auffallend stark vertreten, fehlt aber bei Paraxylol (Pringsheim-Rosen). Mit Werten zwischen 1000 und 1100 kommt sie in der aliphatischen Reihe in den meisten Substanzen, abgesehen von Essigsäure (8) und deren Methylester, vor. Der Übergang von Säure zu Ester macht sich dabei nicht deutlich bemerkbar; der Übergang von Säure zu Säure 7—10 und der von Ester zu Ester 12—14 bewirkt kleine, jedoch unübersichtliche Veränderungen.

Die Liniengruppe 840 tritt mit Werten von 760 bis 890 in fast allen Substanzen auf. Wegen des auffälligen Fehlens in Ameisensäure 7 könnte man an die Schwingung des Komplexes  $CH_3$  (relative Masse 15) gegen den Molekülrest (Masse

z. B. bei Essigsäure 45, bei Propionsäure 59, bei Buttersäure 73 denken. Bei gleicher Bindungskraft (Gleichheit von  $f$ ) müßten sich nach Gleichung 2 die Frequenzen für H—C und z. B.  $\text{H}_3\text{C—COOH}$  verkehrt verhalten wie die Quadratwurzeln aus den reduzierten Massen  $\mu$ . Schwingt C—H mit der Frequenz 2950, dann würden  $\text{H}_3\text{C—COOH}$  (Essigsäure) die Frequenz 870,  $\text{H}_3\text{C—COOH}$  (Propionsäure) 840,  $\text{H}_3\text{C—C}_3\text{OOH}_5$  (Buttersäure) 830 erwarten lassen. Dies ist in der Tat die Größenordnung und der Gang der Frequenz in den untereinander vergleichbaren Fällen 8, 9, 10, wo die Frequenzwerte 890—840 auftreten. Für die Verschiebung der Linienlage bei anderen Substanzen könnte man dann Veränderungen der Bindungskraft  $f$  verantwortlich machen. Einen Widerspruch bildet jedoch die Existenz dieser Linie beim Benzol.

Über die Liniengruppen 600 und 400 sei nur bemerkt, daß sie ebenfalls in Ameisensäure (7) sowie in ihrem Ester (11) fehlen und daß sie, wie man insbesondere an Toluol (4), Aceton (5), Essigsäure (8), Propionsäure (9) und an den Estern 12, 13, 15, 16 erkennt, mit der Gruppe 840 irgendwie gekoppelt zu sein scheinen. Für einen Teil der Erscheinung kann vielleicht die Schwingung des Komplexes  $\text{C}_2\text{H}_5$  zur Erklärung herangezogen werden.

Hält man die augenscheinlich vorhandenen Regelmäßigkeiten der Fig. 2 dem eben durchgeföhrten Deutungsversuch gegenüber, so wird man wenig befriedigt sein und vielleicht überhaupt daran zweifeln, ob der beschrittene Weg der richtige ist. Wir selbst sind von der Zulässigkeit dieser Interpretationsart noch nicht überzeugt und der Meinung, daß nur ein nach Breite und Tiefe ausgedehntes Erfahrungsmaterial erfolgversprechende und hinreichend gesicherte Deutungsversuche erhoffen läßt. Wir sind daher im Begriffe, den Gegenstand weiter zu verfolgen und werden über die Ergebnisse fortlaufend berichten.

Die Mittel zur Beschaffung der hier benötigten Chemikalien verdanken wir einer privaten Spende des Herrn Dr. J. STONBOROUGH in Wien; wir sprechen ihm auch an dieser Stelle unseren herzlichen Dank aus.

## Das blaue Steinsalz

Von

Cornelio Doelter, wirkl. Mitglied der Akademie der Wissensch. in Wien

(Mit 9 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 14. März 1929)

Die Frage nach der Natur des blauen Farbstoffes im Steinsalz ist bis heute noch ungelöst. Vor etwa zwanzig Jahren schien sie durch eine Arbeit H. Siedentopfs bereits beantwortet zu sein, als dieser Forscher zwischen dem künstlich mit Natrium-dampf gefärbten und dem natürlichen im Ultramikroskop Ähnlichkeiten fand.

Seither ist eine große Zahl von Arbeiten über dieses Problem erschienen, welche vielfach dieser Ansicht widersprachen und nur wenige vertraten die von H. Siedentopf aufgestellte Natriumhypothese. Namentlich durch die Arbeiten von G. Spezia<sup>1</sup>, dann T. E. Phipps und W. R. Brode<sup>2</sup>, ferner durch meine eigenen Versuche<sup>3</sup> wurden Tatsachen zutage gefördert, welche die Ansicht von H. Siedentopf unwahrscheinlich erscheinen ließen. Bisher ist aber auch keine andere befriedigende Erklärungsweise gefunden worden; da diese Siedentopfsche Erklärung sehr einfach ist, so wurde sie anfangs allgemein widerspruchslos angenommen, was den Nachteil brachte, daß die Forschungen einseitig auf dem Wege fortschritten, diese Hypothese zu stützen, statt neue Wege zu suchen.

Es ist ein großes Verdienst von G. Spezia, nachgewiesen zu haben, daß eine Identität der beiden Salzarten, künstlich gefärbtes und natürliches blaues, nicht existiert, da bei letzterem die alkalische Reaktion fehlt. Im übrigen haben vor kurzem T. E. Phipps und W. R. Brode bei ihren eingehenden Forschungen nachgewiesen, daß eine Identität der beiden Farbstoffe nicht vorhanden ist, so daß es sich wohl erübrigt, auf diesen Gegenstand einzugehen.

Ich habe in zwei Mitteilungen, welche im Anzeiger 1928 der Akademie veröffentlicht sind, auf einige Unterschiede zwischen Blausalz und dem künstlich gefärbten hingewiesen.

Ebenso habe ich auf die Unterschiede zwischen natürlichem Salz und dem durch Radium bestrahlten und auf diese Weise

<sup>1</sup> C. Spezia, Zentr. Bl. Min. usw., 1909, S. 396.

<sup>2</sup> T. E. Phipps und W. R. Brode, J. physic. Chem. 30, 1926, S. 507.

<sup>3</sup> C. Doelter, Das Radium und die Farben, Dresden 1910; Die Farben der Mineralien, Braunschweig 1915; Die „Mineralchemie“, IV. Abt., 2, 1923, S. 1105.

gefärbten aufmerksam gemacht; ich komme unten auf die Unterscheidungsmerkmale zurück.

In der jetzigen Mitteilung will ich mich vorwiegend mit der Verteilung des Farbstoffes im natürlichen Salz beschäftigen.

Mit dieser Verteilung haben sich bereits früher eine Anzahl von Forschern beschäftigt.

Eingehende und genaue Beobachtungen über die Verteilung des Farbstoffes wurden von Fr. Focke und J. Bruckmoser<sup>4</sup> ausgeführt. Sie sind sehr beachtenswert, da sie an vielen Exemplaren stattfanden; leider scheinen ihre Resultate von späteren Autoren nicht erwähnt worden zu sein. Als Ergebnis ihrer Untersuchungen geben Fr. Focke und J. Bruckmoser an, daß im allgemeinen keine regelmäßige Verteilung stattfindet; sie beschreiben jedoch einige Fälle, wo der Farbstoff parallel den Hexaederflächen und auch (wenn zwar selten) parallel den Dodekaederflächen verteilt ist.

Sehr häufig sind die blauen Partien als Bläschen ausgebildet; dabei machten die genannten die interessante Beobachtung, daß außer den blauen Flecken milchige Teilchen auftreten, welche aber niemals mit den blauen Partien zusammenfallen; es wird hervorgehoben, daß sie allen Krümmungen der blauen Partien folgen, aber immer von ihnen durch eine farblose Schicht getrennt sind.

Es wurde ein derartiger milchiger Teil zerschlagen und es zeigte ein Hohlraum eine Flüssigkeit, welche auf der früheren glatten, glänzenden Fläche eine matte Stelle hervorrief. Die Flüssigkeit war stark riechend; leider wurde sie nicht chemisch untersucht. Auch Hohlräume mit Libellen finden sich. In der Flüssigkeit wurde dann ein doppelbrechender, starrer Körper gefunden, welcher sich wie die milchigen Partien verhält; im auffallenden Licht bläulich, im durchfallenden schwach bräunlich.

Fr. Focke beschreibt auch die blauen Partien, welche parallel den Diagonalen des Hexaeders verteilt sind. Es wurde von J. Bruckmoser auch die Möglichkeit erwogen, ob die Verteilung des Farbstoffes nach den Hexaederdiagonalen für ein nachträgliches Eindringen des Farbstoffes spricht.

Im allgemeinen haben aber die Autoren die unregelmäßige Verteilung in vielen Fällen anerkannt.

F. Cornu<sup>5</sup> beschäftigte sich mit der an einzelnen Steinsalzstücken beobachteten regelmäßigen Verteilung des Farbstoffes, wie sie eben erwähnt wurde; er konstatierte, daß solche Stücke Doppelbrechung aufwiesen.

K. Przibram<sup>6</sup> führte einzelne Fälle an, in welchen sich der Farbstoff auf Spalt- und Gleitflächen verteilt findet.

Nach meinen eigenen Beobachtungen ist der Farbstoff in vielen Fällen ganz unregelmäßig verteilt. In seltenen Fällen kann

<sup>4</sup> Tscherm, Min. Mitt., 25, 1906, S. 55.

<sup>5</sup> F. Cornu, Zentralbl. 1910, S. 328.

<sup>6</sup> Przibram, Monatsh. Chem. 48, 1926, S. 687, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (IIb) 136, 1927, S. 686.

man die regelmäßige Verteilung nach den Spaltflächen oder aber nach den Würfeldiagonalen beobachten.

Zuviel Gewicht für die Beurteilung der Frage nach der Natur des Farbstoffes kann man dem Vorkommen von blauen Linien, parallel den Hexaederflächen oder den Diagonalen, nicht beimessen.

Es könnte dies für eine spätere Entstehung des Farbstoffes sprechen; das würde z. B. zutreffen, wenn nachträglich die den Farbstoff enthaltende Flüssigkeit in den Kristall auf Spalt- und Gleitflächen eingedrungen wäre.

Nur ist, wenn man dies annimmt, nicht ganz klar, wie die blauen Flecken, welche nicht nach diesen Richtungen orientiert sind, entstanden sind. Diese können kaum nachträglich entstanden sein.

### Verteilung des Farbstoffes.

Eine Frage ergibt sich daher, die bisher noch wenig in Erwägung gezogen wurde, nämlich die, ob der Farbstoff schon bei der Entstehung des Steinsalzes vorhanden war oder ob die Färbung eine nachträgliche ist.

Die Farbe kann entstanden sein durch Strahlungen, welche nachträglich eine Färbung an weißem Steinsalz hervorgebracht haben, oder aber der Farbstoff war schon bei der Entstehung bzw. beim Absatz der Steinsalzkristalle vorhanden.

Wie erwähnt, kann es aber nicht ausgeschlossen werden, daß der Farbstoff auch nachträglich in Spaltflächen und Gleitflächen eingepreßt wurde oder eingedrungen ist. Man kann allgemein keine der Möglichkeiten ausschließen. Die nicht seltenen Schichtkristalle deuten in Analogie mit vielen anderen Schichtkristallen auf Gegenwart des Farbstoffes in der Lösung beim Kristallabsatze, ebenso das Vorkommen im Innern der Kristalle.

Man wird daher aus der Art der Verteilung des blauen Färbemittels mehr auf ein ursprünglich vorhandenes Pigment schließen; nur wenige Fälle weisen auch auf die Möglichkeit, daß der Farbstoff vielleicht zum Teil nachträglich eingedrungen ist.

Ich will hier einige Fälle besprechen, in welchen die eigentümliche Verteilung des blauen Farbstoffes nur für das Vorhandensein des Farbstoffes bei der Bildung des Steinsalzes spricht.

In Südfrankreich am Nordabhang der Pyrenäen kommt ein Steinsalzlager vor, nämlich bei Dax und St. Pandelon (siehe darüber in meiner „Mineralchemie“, Bd. IV, Heft 15, S. 1384).

Von hier sind Kristalle beschrieben worden, welche Würfel von farblosem Steinsalz darstellen, die einen kleinen Würfel einschließen, dessen Flächen dem des großen parallel orientiert sind.

Kann man hier die Farbe durch nachträgliche Veränderung des farblosen Steinsalzkristalles durch Strahlungen erklären?

Es liegt hier wahrscheinlich ein Schichtkristall vor, bei welchem zuerst eine an Pigment reiche Lösung vorhanden war, die

aber plötzlich durch eine reine Natriumchloridlösung verdrängt wurde, die kein Pigment enthielt.

Wie ist nun die Entstehung des blau gefärbten Steinsalzwürfels zu erklären? Es ist schwer anzunehmen, daß etwa Radiumstrahlen den inneren Würfel blau färbten, während die Hülle farblos blieb. Die einfachste Erklärung ist die, daß der innere, ältere Würfel aus einer Lösung entstand, welche ein Pigment enthielt; die äußeren Teile entstanden später aus einer pigmentfreien Lösung, möglicherweise trat in dem Salzabsatz nach der Entstehung des blauen inneren Würfels eine kurze zeitliche Pause ein, nach welcher sich wieder der Absatz des Salzes fortsetzte.

Will man Strahlungen bei der Blaufärbung heranziehen, so müßte man annehmen, daß auch bei dieser Bestrahlung nur dann Blaufärbung eintrat, wenn eine Beimengung vorhanden war.

Das folgende Stück stammt aus der Sammlung des Naturhistorischen Museums (A. a 221); es ist von Aussee. Ein farb-

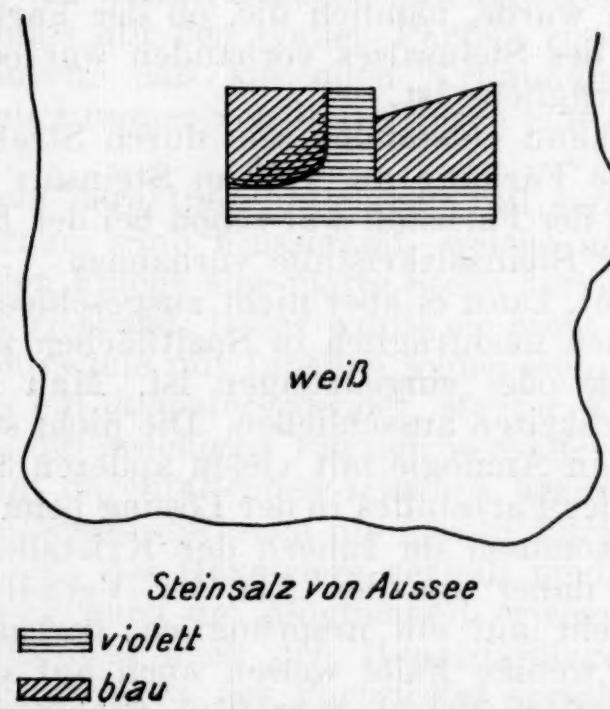


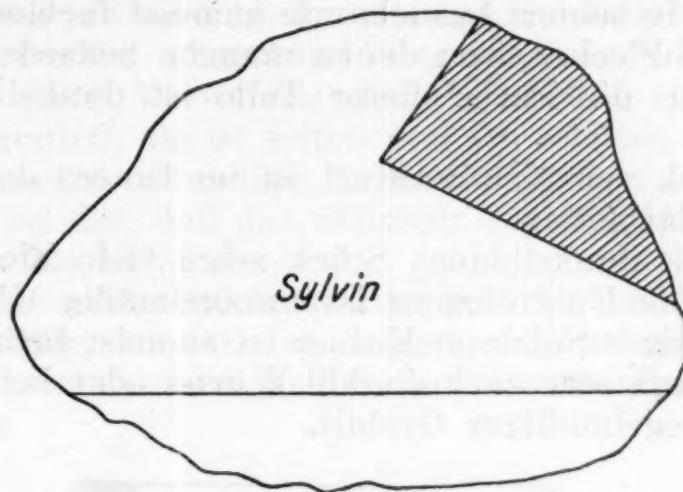
Fig. 1.

loser Würfel umschließt im Innern einen teilweise violetten, teilweise blauen Würfel, der aber nicht ganz regelmäßig ausgebildet ist (Fig. 1). Ich glaube, daß hier dieselbe Erklärung wie oben gegeben ist; der Unterschied zwischen blau und violett ist wahrscheinlich durch verschiedene Konzentrationen des färbenden Pigments verursacht, so daß etwa im blauen Teil mehr vom Pigment enthalten ist als im violetten.

Allerdings ist auch die Möglichkeit nicht von der Hand zu weisen, daß im violetten Teil ein zweites färbendes Pigment vorhanden sein konnte. Ich halte dies aber für unwahrscheinlich.

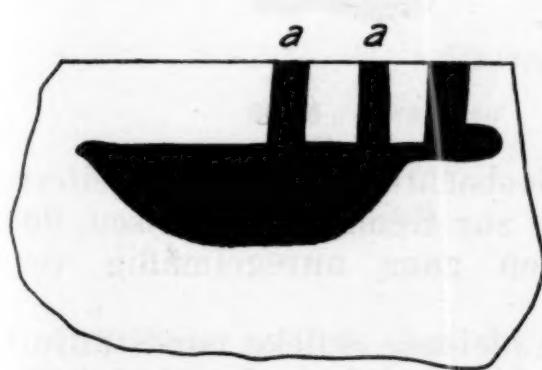
Das nächste Bild (Fig. 2) zeigt einen nicht ganz regelmäßig begrenzten Sylvian, welcher ein dunkelblau gefärbtes, nur zum Teil durch ebene Würfelflächen begrenztes Stück Steinsalz um-

schließt; man kann dies entweder so erklären, daß man annimmt, das blaue Steinsalz ist später vom Sylvian umschlossen worden oder aus der Lösung schied sich zuerst blaues Steinsalz aus, dann veränderte sich die Lösung zu einer chlorkaliumhaltigen. Will man auch hier Strahlungen herbeiziehen, so könnte man an vom Kaliumchlorid ausgehende Strahlen denken; sehr wahrscheinlich ist das nicht.



*Sylvian mit Steinsalz aus Kalusz*  
 ■■■■■ *blaues Steinsalz*

Fig. 2.



*Steinsalz von Hallstatt*

■■■■■ *sattdunkelblau*

Fig. 3.



*Steinsalz aus Kalusz*

■■■■■ *violett*  
 ■■■■■ *dunkelblau*  
 ■■■■■ *weiß*

Fig. 4.

In einem weiteren Stück (H. 6. 131) aus Hallstatt zeigt sich im Inneren ein blauer Würfel in einem äußeren weißen.

Ein Exemplar von Kalusz (6803) zeigt eine ähnliche Verteilung des blauen Salzes; der Fall ähnelt den früheren und ist kaum anders als durch eine Beimengung zu erklären.

In einem weiteren Stück (A. 42) von Hallstatt haben wir im Innern eines nicht ganz oberflächlich begrenzten Würfels unregelmäßig verteiltes Blausalz; an einigen mit 'a' bezeichneten Stellen scheint der pigmenthaltige Stoff auf Spaltflächen weiter vorgeschritten zu sein, aber nicht von außen nach innen, sondern

umgekehrt von innen nach außen. Auch hier kann nur ein Pigment mitgewirkt haben (Fig. 3).

Ein Stück von Kalusz aus der Sammlung des Mineralogischen Instituts ist fast in seiner ganzen Ausdehnung mehr oder weniger blau gefärbt, zeigt aber größere violette oder farblose Flecken von ganz unregelmäßiger Form (Fig. 4).

Ein weiteres Exemplar dieser Sammlung, ebenfalls von Kałusz, ist in seiner Ausdehnung zumeist farblos, zeigt jedoch einzelne blaue Flecken, von denen manche hexaedrischen Durchschnitt zeigen; die Farbe dieser Teile ist dunkelblau bis ganz hellblau.

Ein Stück von Neu-Staßfurt ist im Innern dunkelblau, am Rand jedoch farblos.

Ein stark dunkelblaues Stück zeigt viele Flecken, hellblau bis farblos; die Umgrenzung ist unregelmäßig (Fig. 5).

Ein körniges Salz von Kałusz ist zumeist farblos, es enthält jedoch viele entweder ganz dunkle Würfel oder hellblaue Körner von ganz unregelmäßiger Gestalt.



Fig. 5.

Man könnte die Zahl dieser Beobachtungen noch erweitern, doch dürften die angegebenen Fälle zur Genüge nachweisen, daß der blaue Farbstoff in vielen Fällen ganz unregelmäßig verbreitet ist.

In Fig. 6 bis 9 sind noch einige kleinere Stücke von Staßfurt abgebildet, welche die unregelmäßige Verteilung des Farbstoffes zeigen. (Aus meiner Privatsammlung.)

Bei allen hier besprochenen Steinsalzstücken ist die dunkle Färbung im Innern häufig, während die Ränder zumeist farblos sind; wenn die Färbung durch Bestrahlung hervorgebracht wäre, so müßte man eher annehmen, daß die Ränder, namentlich bei großen Exemplaren, blau gefärbt wären, während immer das Umgekehrte eintrifft; dabei muß man auch bedenken, daß das natürliche Blausalz, im Gegensatz zu dem durch Bestrahlung gefärbten, gegen Sonnenlicht und besonders gegenüber den ultravioletten Strahlen äußerst widerstandsfähig ist, so daß man nicht annehmen kann, daß am Rande die blaue Färbung wieder verschwunden sei.

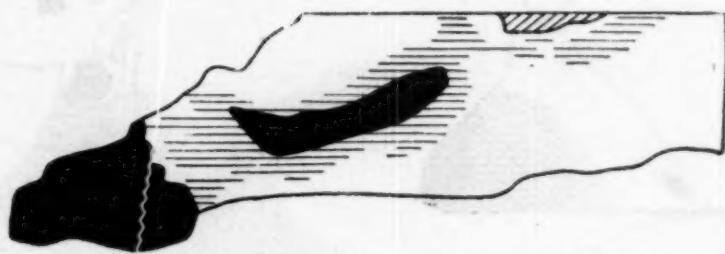
Nun gibt es aber auch Fälle, in welchen der Farbstoff mehr auf Spaltrissen und Gleitebenen verteilt ist; solche Fälle wurden bereits von Fr. Focke und J. Bruckmoser, dann von F. Cornu und vor kurzem von K. Przibram mitgeteilt. Hier

zeigt sich der Farbstoff mehr regelmäßiger nach den genannten Spalt- und Gleitebenen, entweder parallel den Hexaederflächen oder parallel den Rhombendodekaederflächen verteilt; es kommen sogar seltene Exemplare vor, bei welchen der Farbstoff nur nach diesen Ebenen vorkommt; ich muß aber hervorheben, daß dies ein ganz seltener Fall ist.

Häufiger trifft es zu, daß der Farbstoff sowohl nach den genannten Ebenen als auch im Innern des Kristalls vorkommt.

Man darf aber, ausgehend von solchen Fällen, nicht behaupten, daß diese Verteilung des Farbstoffes etwa die Regel wäre; im Gegenteil, sie ist selten und ich schätze, daß höchstens 10% der Exemplare derartige Regelmäßigkeiten zeigt. Der allgemeine Fall ist der, daß das Steinsalz regellos blau gefärbt ist; es treten folgende Fälle ein:

1. Fast das ganze Stück ist blau gefärbt, meistens allerdings nicht gleichmäßig, sondern es zeigen sich neben dem dunkelblauen Pigment auch etwas hellere und violette Farben und auch weiße Flecken.



Steinsalz aus Staßfurt

- dunkelblau
- blaßblau
- violett

Fig. 6.

2. Eine weitere Art der Verteilung ist die nach Schichten, welche abwechselnd dunkelblau, hellblau oder farblos sind, wobei die Schichten gegeneinander meistens unregelmäßig begrenzt sind, obwohl auch geradlinige Begrenzung wie bei Schichtkristallen nicht ganz selten ist.

3. Am häufigsten ist die Erscheinung, daß in einem zum größten Teil farblosen Steinsalzstück im Innern blaue oder violette Flecken rundlich oder oval begrenzt auftreten; dies ist eine sehr häufig vorkommende Erscheinung.

Der erste Fall ist seltener zu beobachten als der unter 2. genannte; der eben erwähnte Fall 3 ist der häufigste.

In vielen Fällen tritt statt der dunkelblauen oder hellblauen Farbe auch eine hellviolette bis dunkelviolette Farbe auf; es zeigen sich viele Übergänge zwischen blau und violett.

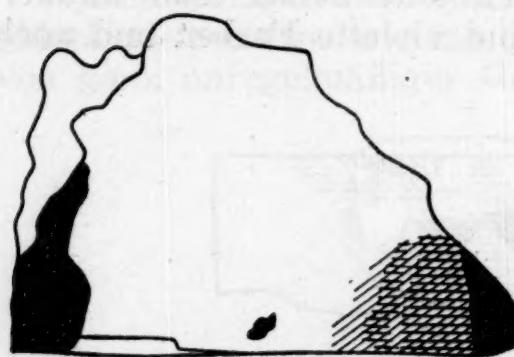
Vergleicht man das natürliche Blausalz mit dem durch Radiumstrahlen braun und gelb gefärbten, so findet man nirgends eine ähnliche Erscheinung wie bei dem natürlichen, etwa

Streifung und Schichtung, Auftreten von Flecken über farblosen Stellen, sondern die Stücke sind (falls sie nicht sehr große Dimensionen zeigen) durchgehend gleichmäßig gefärbt; der Unterschied ist auffallend und ist wohl darin begründet, daß hier kein Pigment vorliegt.

Übrigens muß ich noch einen Umstand hervorheben, welcher, wie mir scheint, nicht genügend gewürdigt wurde. Blaues Steinsalz wird, mit Radium bestrahlt, ebenfalls gelbbraun.

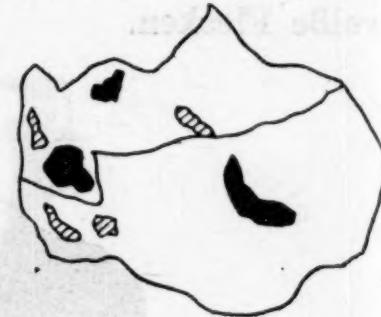
### Bestandteile des Steinsalzes.

Wenn, was immerhin wahrscheinlich ist, ein Pigment an der Blaufärbung des Steinsalzes beteiligt ist, so tritt selbstverständlich die Frage nach der Natur desselben an uns heran.



Steinsalz aus Staßfurt  
 ■ sattdunkelblau  
 // sattdunkelblau, dann heller, wolkig verlaufend.

Fig. 7.



Steinsalz aus Staßfurt  
 ■ sattdunkelblau  
 // blaßblau

Fig. 8.

Man hat, wie die Analysen der Steinsalzvorkommen beweisen, folgende Bestandteile in geringen Mengen gefunden:

Kalium, Magnesium, Kalzium, Ammonium, Schwefelsäure. Diese sind in sehr vielen Analysen erhalten worden.

Eisen scheint selten, wenn auch nicht behauptet werden kann, daß es ganz im blauen Steinsalz fehlt.

Ferner ist in manchem Steinsalz Helium gefunden worden. Endlich sind zu erwähnen: Rubidium, Lithium, Caesium, Brom, Jod, Kupfer.

Die Menge eines etwa vorhandenen Farbstoffes kann jedoch eine so geringe sein, daß sie durch die gewöhnlichen Reagenzien nicht nachweisbar ist. Es müssen feinste mikrochemische Reaktionen angewandt werden.

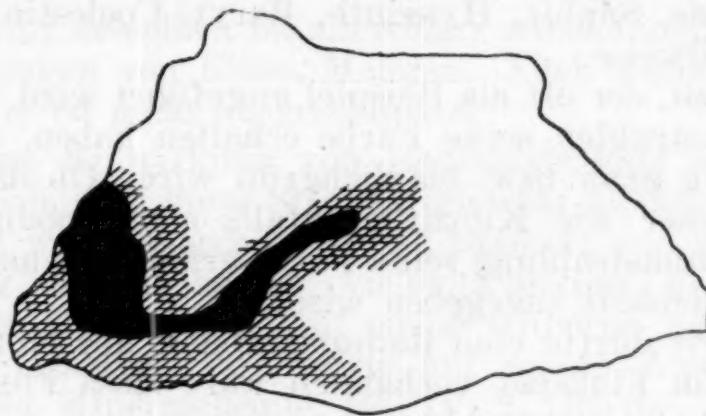
F. Kreutz hat als Färbemittel des blauen Salzes Eisen nachgewiesen; dagegen konnten Fr. Focke und J. Brückmose, entgegen dem Befunde von F. Kreutz, mit Ferrozyankalium keine Eisenreaktion finden; offenbar ist diese Reaktion nicht fein genug, um das Eisen nachzuweisen. Immerhin

ist die Möglichkeit, daß Eisen vorhanden ist, nicht von der Hand zu weisen.

Sehr wichtig ist eine zufällige Entdeckung, welche Professor E. Dittler kürzlich machte und mir freundlichst mitteilte. Er hatte ein manganhaltiges Silikat mit Kochsalz zusammengeschmolzen und bemerkte dabei, daß das Kochsalz eine schöne violette Farbe angenommen hatte.

Nach Mitteilung von E. Dittler enthält das Silikat 1.17% MnO und wurde mit der fünffachen Menge von Natriumchlorid zusammengeschmolzen.

Dieser Versuch ist insofern wichtig, als es gelungen ist, eine in der Natur auftretende Farbe künstlich darzustellen; dabei ist die Möglichkeit, daß in der Natur Mangan vorhanden ist, jedenfalls nicht auszuschließen. Wichtig ist dabei ferner, daß die Menge des Mangans so gering war, daß sie durch die gewöhnlichen analytischen Methoden nicht nachweisbar war. Daß Mangan im



Steinsalz aus Staßfurt  
■ dunkelblau, dann heller, wolzig verlaufend.

Fig. 9.

Meerwasser vorhanden ist, ist bekannt und kann sich aus Lösungen derartiges violettes Salz bilden.

Möglicherweise ist im blauen Salz doch auch Eisen vorhanden, wenn auch Fr. Focke und J. Bruckmose r mit den üblichen Reaktionen das Eisen nicht nachweisen konnten.

Die Menge des blauen Farbstoffes ist jedenfalls sehr gering, so daß es besonderer analytischer Methoden bedürfen wird, um ihn aufzufinden. P. Gau b e r t hat schon vor langer Zeit nachgewiesen, daß zur Färbung eines Kristalles nur ganz minimale Mengen notwendig sind.

Eine besondere Schwierigkeit macht die Frage nach der Entstehung der Farbe durch organische Substanz, welche in früheren Zeiten allgemein angenommen wurde. Organische Substanz ist im Steinsalz ja vorhanden, was allerdings nicht beweist, daß sie das Steinsalz blau färbt; größere Mengen von bituminöser Substanz färben das Steinsalz gelb und braun.

Das Verschwinden der Blaufärbung beim Erhitzen (siehe darüber meine Versuche) läßt auf organische Substanz schließen;

aber ein ausschlaggebender Beweis liegt nicht vor, so daß die Frage offen bleibt.

Die Ansicht, daß Natrium das Färbemittel sei, ist zwar nicht ganz von der Hand zu weisen, sie ist aber eher unwahrscheinlich; vor allem spricht dagegen die fehlende, alkalische Reaktion, welche doch auch bei kleinen Mengen auftreten müßte. Ich glaube, daß durch die sorgfältigen Untersuchungen von G. Spezia, dann in der letzten Zeit von T. E. Phipps und W. R. Brode es nicht gut möglich ist, Natrium als färbenden Gemengteil anzunehmen.

### Blausalz und durch Radiumstrahlung gefärbtes Salz.

Es drängt sich hier die Frage auf, welche Gründe überhaupt für eine Farbenerzeugung durch Radiumstrahlen sprechen. Unter den vielen allochromatischen Mineralien gibt es nur wenige, bei welchen eine sogenannte Radiumfärbung sichergestellt ist; es sind dies Rauchtopas, Saphir, Hyazinth, Baryt, Coelestin, Topas und Fluorit nur teilweise.

Der Kunzit, der oft als Beispiel angeführt wird, dürfte nicht durch Radiumstrahlen seine Farbe erhalten haben, da er durch diese Strahlung grün bzw. bläulichgrün wird. Ob der gelbgrüne Hiddenit, welcher wie Kunzit ebenfalls eine Spodumenvarietät ist, durch Radiumstrahlung seine Farbe erhielt, ist unsicher, wenn auch die Möglichkeit zugegeben wird.

Bei Fluorit dürfte eine Radiumfärbung nur eintreten, wenn ein Pigment im Flußpat vorhanden war. Rosa Fluorit entsteht nicht durch Radiumbestrahlung.

Bei den Quarzen können wir nur den Rauchtopas auf diese Weise erhalten, den Amethyst oder den Rosenquarz erhalten wir nicht; Amethyst selbst wird durch Radiumbestrahlung braun wie Rauchquarz.

Man darf daher die Ansicht, daß alle allochromatischen Mineralien durch Radiumbestrahlung ihre Farbe erhalten haben, nicht aufrechterhalten; im Gegenteil, die Zahl solcher Mineralien ist nicht groß. Bei Steinsalz liegt eigentlich kein Grund vor, an Radiumstrahlung zu denken; die durch Radiumbestrahlung erhaltenen Farbe ist grundverschieden. Daß in einzelnen Salzbergwerken radiumhaltige Luft vorhanden ist, wie ja auch in Bergwerken, welche nicht auf Steinsalz betrieben werden, ist kein genügender Grund.

Sollten es dennoch Radiumstrahlen sein, welche an der Verfärbung mitwirken, so müßte dabei eine zweite Bedingung erfüllt sein, nämlich das Vorhandensein einer Beimengung im Steinsalz. Leider können wir uns über die Natur derselben bisher keine Vorstellung machen.

E. J a h o d a<sup>7</sup> hat gezeigt, wie Zusätze die Phosphoreszenz und Fluoreszenz beeinflussen; er macht auf den Einfluß der Bei-

<sup>7</sup> E. J a h o d a, Monatsh. Chem. 45, 1924, S. 675, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 133, 1924, S. 675.

mengungen aufmerksam. Möglicherweise ist dies auch bei der Verfärbung wichtig; man müßte Natriumchloridkristalle mit verschiedenen in der Natur möglichen Stoffen zu färben suchen und die erhaltenen gefärbten Stücke mit den natürlichen vergleichen; auch Bestrahlung dieser gefärbten Steinsalze kann wichtig sein.

Immerhin ist die analytische Methode beweiskräftiger.

### Zusammenfassung.

Wenn es auch nicht ausgeschlossen ist, daß die Farbe des blauen Steinsalzes durch Radiumstrahlen hervorgebracht worden ist, so ist doch diese Hypothese unwahrscheinlich und es ist viel naheliegender und dem heutigen Stande unserer Kenntnisse entsprechender, ein Pigment, welches bereits bei der Bildung vorhanden war, anzunehmen.

Die Natur desselben ist allerdings unbekannt; vielleicht sind es Beimengungen von Eisen, Mangan. Auch organische Substanz oder Schwefel ist nicht ausgeschlossen.

Alleinige Einwirkung von Radiumstrahlen ist deshalb unwahrscheinlich, weil diese Strahlen niemals direkt blaue Färbung ergeben und weil übrigens sich das Blausalz von dem durch Radiumfärbung erhaltenen in vielen Punkten ganz wesentlich unterscheidet; ich verweise auf meine früheren Arbeiten im Anzeiger der Akademie 1928 sowie auf meine Ausführungen im Handbuch der Mineralchemie, Bd. IV, 2, 1195 ff.

Die durch K. Przibram und Mitarbeiter erzielten Blaufärbungen durch Erhitzung auf  $200^{\circ}$  sind in der Natur nicht anwendbar, da eine solche Temperatur erst in einer so bedeutenden Tiefe eintreten kann, welche bei Steinsalzlagern nicht erreicht wird. Auch müßte dann eine vollständige und nicht eine nur stellenweise Färbung eingetreten sein; bezüglich der Pressung verweise ich auf das in der „Mineralchemie“ l. c. Gesagte.

Immerhin wäre es denkbar, daß bei Gegenwart von Beimengungen, also eines Pigments, Strahlungen (sei es Radiumstrahlung oder Kalistrahlen) eine Blaufärbung erzeugen könnten. Jedenfalls ist eine Beimengung zur Blaufärbung unerlässlich.

Man hat zwar eingewendet, daß im blauen Steinsalz nicht wie im künstlich durch Natriumdampf gefärbten ein Überschuß von Natrium vorhanden zu sein braucht, daher eine Reaktion nicht einzutreten brauche, wenn das Natrium und Chlor nur im Kristallgitter vorhanden ist und sich beim Auflösen wieder vereinigt. Die alkalische Reaktion, welche man in manchen Fällen bei durch Radium gefärbten nachweisen kann, wie auch bei durch Kathodenstrahlen gefärbten, zeigt aber, daß doch ein, wenn auch sehr geringer Überschuß vorhanden ist, daher sich die derartig gefärbten Steinsalzexemplare doch von dem natürlichen Steinsalz unterscheiden.

Jedenfalls müßte doch das auf Spaltflächen und Gleitflächen befindliche Natrium, denn in manchen Fällen tritt der Farbstoff, wie wir gesehen haben, dort auf, eine alkalische Reaktion hervorrufen.

Ich verweise im übrigen auf die zahlreichen Unterschiede zwischen dem künstlich gefärbten Natriumchlorid und dem durch Radiumstrahlen verfärbten einerseits und dem natürlichen Blausalz anderseits, welche es nicht wahrscheinlich machen, die sonst wegen ihrer Einfachheit sehr plausible Erklärung von H. Siedentopf anzunehmen.

Es ist auch die Hypothese gemacht worden, daß die Färbung durch Chlor verursacht sei.

Es wäre ja möglich, daß die gelbe Färbung des Steinsalzes durch Radiumbestrahlung dem Chlor zu verdanken ist; dies ist jedoch ebenso wie die Natriumannahme hypothetisch.

Eine Entstehung der blauen Farbe durch Radiumstrahlen allein halte ich auch heute, ebenso wie vor 20 Jahren, nicht für wahrscheinlich; zur Färbung ist ein Pigment notwendig, sei es, daß dieses allein färbt oder daß hiezu Strahleneinwirkung notwendig ist, was sich gegenwärtig noch nicht entscheiden läßt.

Es sind weitere, u. zw. mikrochemische Studien und synthetische Färbungsversuche mit verschiedenen als Färbemittel vermuteten Stoffen, wie Mangan, Eisen und anderen Metallen, notwendig, wobei auch zu erproben ist, ob bei Zusatz solcher Stoffe eine andere Farbe als die gelbe durch Radiumstrahlen erzeugt wird. Auch auf die Kalistrahlen sei hingewiesen.

Radiumstrahlen bringen meiner Ansicht nach allein, ohne Pigment, nach dem heutigen Standpunkte der Wissenschaft keine blaue Färbung hervor, wenigstens nicht unter solchen Bedingungen, welche in der Natur denkbar sind; die Herstellung der blauen Farbe kann sehr interessant sein vom physikalischen Standpunkte, wenn die Methode jedoch, durch welche sie erzeugt wurde, in der Natur ausgeschlossen ist, kann sie nicht auf die natürlichen Vorkommen angewandt werden <sup>8</sup>.

<sup>8</sup> Siehe das Radium und die Farben, Dresden 1910.